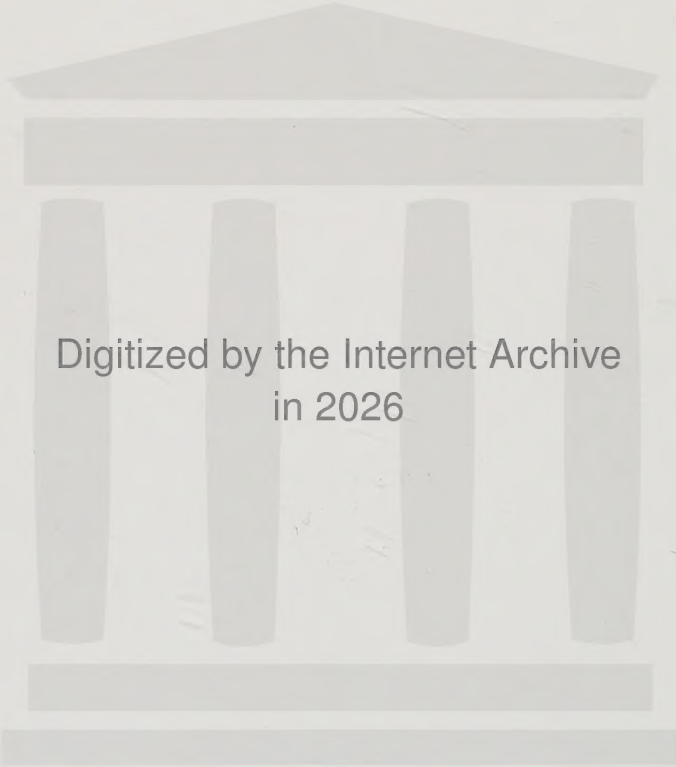


**Solvolysenprobleme in der Reihe
der 1,2-Benzo-Cyclene**

Günther B. Seidl



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SOLVOLYSENPROBLEME IN DER REIHE

DER 1,2 - BENZO - CYCLEN

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von
Günther B. Seidl
aus Burghausen/Obb.

Dezember 1957

Berichterstatter: Professor Dr. R. HUISGEN
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Feb. 1958

Meiner lieben Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen
Institut der Universität München in der Zeit
vom August 1955 bis Oktober 1957 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. HUISGEN

danke ich aufrichtig für wertvolle Ratschläge und
für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes gilt mein
Dank für die mir erwiesene Förderung und Unter-
stützung.

INHALTSVERZEICHNIS

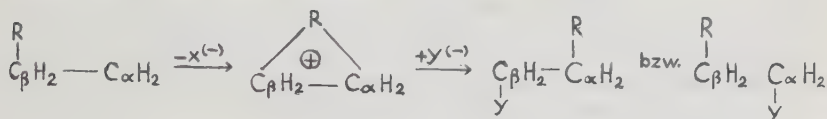
	Seite
<u>THEORETISCHER TEIL</u>	
Einleitung und Problemstellung	9
A. ANALYTISCHE METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG DER SOLVOLYSENPRODUKTE	18
I. Vergebliche Versuche zur chromatographischen Trennung von 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-olen über gefärbte funktionelle Abkömmlinge	18
II. Infrarot-Analyse	19
B. DIE DARSTELLUNG DER ZUR SOLVOLYSE VERWENDETEN ALKOHOLE	21
I. 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-ole-(3)	21
II. 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-ole-(4)	22
III. 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methanole	23
IV. 3-Methyl-1, 2-benzo-cyclen-(1)-ole-(3)- und deren Dehydatisierung	25
V. 1. -Tetralyl-äthanol	26
2. -Tetralyl-propanol und Tetrahydro- perinaphthan	27
VI. Cyclanole	27
C. I. DIE DARSTELLUNG DER TOSYLATE UND DEREN FORMOLYSE	29
II. Die Produkte der Formolyse	29
1. 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-tosylate	29
2. 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(4)-tosylate	31
3. 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methyl-tosylate	34
4. Cycloalkyl-methyl-tosylate	54
III. Die Geschwindigkeit der Formolyse	55
D. DIE PRODUKTE DER HYDROLYSE	64
E. DER STRUKTURBEWEIS FÜR 1, 2- BENZO-CYCLOOCTEN-(1)-ON-(4)	68

	Seite
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	
A. ANALYTISCHE METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG DER SOLVOLYSENPRODUKTE	70
B. DIE DARSTELLUNG DER ZUR SOLVOLYSE VERWENDETEN ALKOHOLE	72
I. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-ole-(3)	72
II. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-ole-(4)	75
III. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methanole	80
IV. 3-Methyl-1,2-benzo-cyclen-(1)-ole-(3) und deren Dehydratisierung	91
V. ω -(α -Tetralyl)-alkanole, Tetrahydro- perinaphthan	93
VI. Cyclanole	95
C. DIE FORMOLYSE DER TOSYLATE	96
I. Die präparative Formolyse	96
1. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-tosylate	99
2. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(4)-tosylate	100
3. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methyl- tosylate	103 ^r
Konstitutionsaufklärung der Formo- lysenprodukte von 1,2-Benzo-cycloocten- (1)-yl-(3)-methyl-tosylat.	107
1,2-Benzo-cyclononen-(1)-yl-(4)-tosylat	116
4. Cycloalkyl-methyl-tosylate	117
III. Die Messung der Formolysen-Geschwindigkeit	119
D. DIE HYDROLYSE DER TOSYLATE	122
E. DER KONSTITUTIONSBEWEIS FÜR 1,2-BENZO- CYCLOOCTEN-(1)-ON-(4)	126
LITERATURVERZEICHNIS	128

THEORETISCHER TEIL

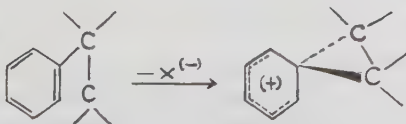
Einleitung und Problemstellung

Aus den kinetischen Untersuchungen von S. WINSTEIN und seinen Mitarbeitern (1-5) über die Nachbargruppeneffekte bei Solvolysereaktionen geht eine Beteiligung derjenigen Gruppen eindeutig hervor, die sich in β -Stellung zu dem von der Solvolyse betroffenen Zentrum befinden. Bei diesen Reaktionen handelt es sich stets um nucleophile Substitutionen, die nach der ersten Reaktionsordnung verlaufen:



Eine besonders starke Beteiligung des β -ständigen Restes R bei der Solvolyse wird bei Anwesenheit eines Benzolkerns als Nachbargruppe festgestellt (Tab. 1 und 2).

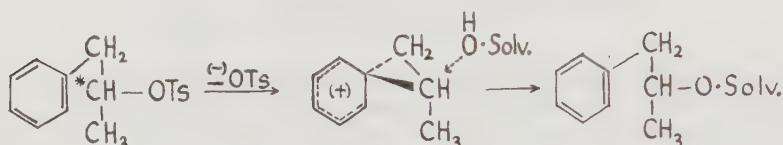
Diese Beobachtung erklärt WINSTEIN mit der Annahme eines Zwischenzustandes von spiranartiger Struktur, bei dem der Benzolkern die positive Ladung in den Ortho- und Parastellungen aufnimmt:



Diese Nachbargruppeneffekte treten um so stärker in den Vordergrund, je geringer der nucleophile Charakter des Lösungsmittels und damit dessen Fähigkeit zur Kation-Solvatation ist. Lösungsmittel wie Ameisensäure oder Essigsäure eignen sich gut zur Anion-Solvatation, was eine Begünstigung der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion zur Folge hat.

In diesen sauren Solventien werden alle Möglichkeiten innermolekularer Hilfestellungen zur Verteilung der Carbonium-Ladung genutzt.

WINSTEIN (4) sicherte das intermediäre Auftreten des Phenonium-ions ferner durch die Formolyse des optisch aktiven Benzyl-methyl-carbinyl-tosylats. Die hier auftretende 85%ige Konfigurationserhaltung spricht für eine doppelte Walden-Umkehr; dieser räumliche Ablauf verlangt aber das Phenonium-ion als Zwischenstufe:



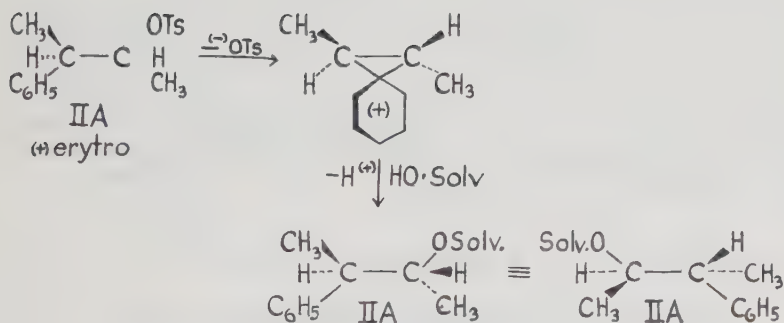
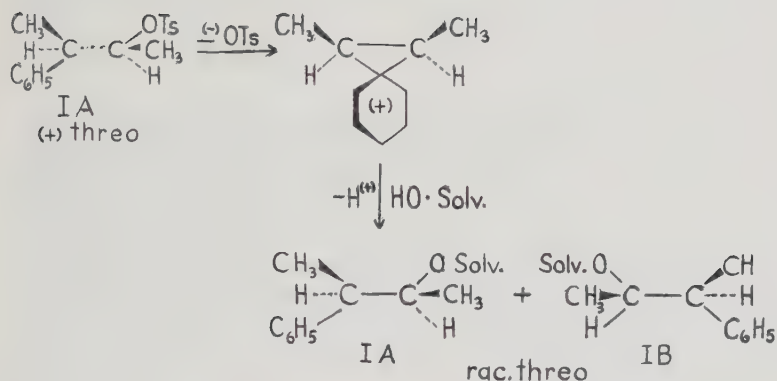
Die Fixierung des optisch aktiven Zentrums im Phenoniumzustand verhindert ein Durchschwingen des Kohlenstoffatoms durch die Ebene der drei noch vorhandenen Liganden, so dass eine Erhaltung der optischen Aktivität zustande kommt. Die Ringöffnung erfolgt schliesslich nach einem Mechanismus, der weitgehend dem einer S_N2 -Reaktion entspricht, d.h. die Aufnahme kovalenter Beziehungen zwischen dem Lösungsmittel und dem Phenonium-ion erfolgt gleichzeitig mit der Rückbildung des aromatischen Systems.

Die hohe Konfigurationserhaltung ist nur mit der unmittelbaren Bildung des Phenonium-ions im Zuge der Ionisation vereinbar. Würde der Phenonium-ring erst nach der Ionisation geschlossen, so wäre eine weitgehende Racemisierung über das trigonale ebene Carbonium-ion zu erwarten.

Einen besonders eleganten Beweis für das Auftreten einer Phenoniumstufe lieferte CRAM (6) mit der Acetolyse optisch aktiver Tosylate des 2-Phenyl-butanols-(3). Da dieser Alkohol zwei optisch aktive Zentren besitzt, kann er in vier optische Isomere zerlegt werden.

Das threo-Tosylat führt im Laufe der Acetolyse über ein symmetrisches Phenonium-ion zum Racemat I (IA + IB). Die Symmetrie der Zwischenstufe macht den Angriff des Lösungsmittels auf die beiden reaktiven Zentren des Phenonium-Dreiringes, der zu optischen Antipoden führt, gleich wahrscheinlich.

Dagegen verläuft die Acetolyse des erythro-Tosylats IIA über das unsymmetrische Phenonium-ion; die Öffnung des Dreiringes führt daher in jedem Falle unter Erhaltung der optischen Aktivität zum IIA-Derivat. Der Verlauf der Acetolyse wird in dem folgenden Formelschema veranschaulicht:



Die Konfiguration der optisch aktiven Alkohole im Sinne des obigen Formelbildes konnte von CRAM (7) bewiesen werden.

Elektronentheoretische Überlegungen machen es wahrscheinlich, dass der Phenonium-Dreiring senkrecht auf der Ebene des Benzolkerns steht, so dass also dieser Zwischenzustand eine direkte Analogie zu dem einer normalen elektrophilen Substitution des Benzolkerns darstellt. Diese Analogie erstreckt sich auch auf die Erleichterung der Reaktion durch die Anwesenheit einer Methoxygruppe in den Ortho- und Parastellungen des Benzolkerns.

Die senkrechte Stellung der beiden Ringebenen wird ausserdem wahrscheinlich gemacht durch die fast gleiche Solvolysengeschwindigkeit von o- und p-Anisyl-äthyl-tosylat (Tab. 1). Eine coplanare Einstellung der beiden Ringebenen würde von der orthoständigen Methoxylgruppe gestört, was sich in einer Verlangsamung der Reaktion bemerkbar machen sollte.

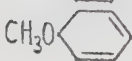
Aus kinetischen Messungen geht zunächst der Einfluss des benachbarten Benzolkerns auf den Verlauf der Reaktion nicht so deutlich hervor wie aus der Beobachtung des sterischen Ablaufs. WINSTEIN (1) deutet dies mit einer teilweisen Kompensation durch einen reaktionshemmenden, negativen induktiven Effekt des Phenyls; zur Abschätzung der Grössenordnung des induktiven Effekts zog WINSTEIN den Vergleich der Basizitäten von Phenyl-essigsäure mit Chloressigsäure und Essigsäure heran. Wenn dieser Faktor durch Multiplikation der Geschwindigkeitskonstante mit 10 ausgeschaltet wird, liegt darin immerhin ein Willkürakt. Die Beweiskraft des stereochemischen Kriteriums ist hier stärker.

Recht klar ist dagegen der kinetische Beweis für die unmittelbare Bildung des o- und p-Methoxy-phenonium-ions bei der Solvolyse der β -o- und p-Anisyl-äthyl-tosylate (Tab. 1). Die hier auftretende Beschleunigung um den Faktor 50 gegenüber dem Phenyl-äthyl-tosylat selbst geht auf die Mesomeriestabilisierung des Methoxy-phenonium-ions zurück; der grösste Teil der positiven Ladung wird dabei vom Methoxyl-Sauerstoff ohne Oktettverletzung übernommen. Auch hier berücksichtigt WINSTEIN den negativen induktiven Effekt mit dem Faktor 10.

Tabelle 1

Solvolyse von Tosylaten in Ameisensäure bei 75°C

(Werte nach WINSTEIN (4, 5))

Substanz	$k_{\text{rel.}}$	$k_{\text{rel.}}$ mit kompens. indukt. Effekt
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OT}_5$	$\equiv 1$	$\equiv 1$
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OT}_5$	2	20
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OT}_5$	93	-
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OT}_5$	94	1000

Warum ist der beschleunigende Effekt der Phenonium-bildung beim β -Phenyl-äthyl-tosylat nicht stärker ausgeprägt? Mit der Bildung des Phenonium-ions kommt ein Ringschluss aus einer offenen Kette zustande, was eine Blockierung mehrerer Rotations-Freiheitsgrade bedeutet. Wenngleich energetisch günstig, muss die Phenonium-Bildung gegen die mit ihr verbundene Entropieverminderung erzwungen werden. Der kinetische Einfluss einer Beteiligung des Benzolkerns am Ionisationsvorgang des β -Kohlenstoffatoms sollte klarer in Erscheinung treten, wenn man diesen störenden Entropiefaktor vermindert oder ausschaltet.

Im Rahmen der Untersuchungen unseres Arbeitskreises über mittlere Ringe (8-11) wurden Systeme zugänglich, die sich als Modelle für die oben genannte Fragestellung vorzüglich eignen sollten. Wenn man das von der Solvolyse betroffene Kohlenstoffatom selbst in einen Ring einbaut, dann ist die Phenonium-bildung nicht länger mit einer einschneidenden Verminderung der Freiheitsgrade der Rotation und der Schwingung verbunden.

Wie E. RAUENBUSCH (12) bei der Untersuchung der Solvolysengeschwindigkeit der 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(4)-tosylate zeigte, nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion in Ameisensäure vom 6- zum 8-gliedrigen Ring zu.

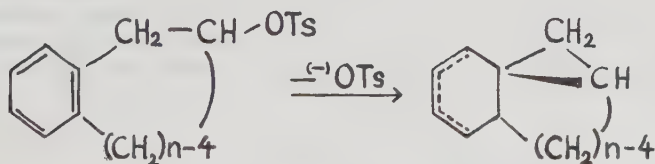


Tabelle 2

Formolyse der 1,2-Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate

(Werte nach RAUENBUSCH (12))

Substanz	$k_{\text{rel.}}$ bei 35°C
β -Tetralyl-tosylat	$\equiv 1$
Benzo-cycloheptenyl-(4)-tosylat	6
Benzo-cyclooctenyl-(4)-tosylat	80
iso-Propyl-tosylat	0,27

Das aus dem ringförmigen Tosylat entstehende Phenonium-ion entspricht einem Spiran, dessen Ortho-Positionen mit einer Polymethylenkette verbunden sind. Man sieht nun auf den ersten Blick, dass, ausgehend vom β -Tetralyl-Derivat zwei Methylengruppen unmöglich ausreichen, um diese Ortho-Positionen spannungsfrei zu verbinden. Dagegen ist das Phenonium-ion, das aus dem Benzo-cyclooctenyl-(4)-tosylat hervorgeht, energetisch wesentlich günstiger; vier Methylengruppen ermöglichen erstmals eine spannungsfreie Überbrückung. Die zunehmende Solvolysen-Geschwindigkeit bei steigender Ringgröße wurde daher mit der zunehmenden räumlichen Eignung zur Bildung des verbrückten Kations in Zusammenhang gebracht.

Auf einen Punkt sei gleich in diesem Zusammenhang hingewiesen: Die Modellbetrachtung lehrt, dass das Phenonium-ion aus dem Benzo-cyclooctenyl-(4)-tosylat optimal in Bezug auf die Ringspannung sein sollte. Eine fünfte Methylengruppe in der o-o'-Brücke sucht bereits wieder durch eine Schubwirkung die Konfiguration des Phenonium-ions zu stören (vgl. S. 58).

Die Reaktivität gewöhnlicher und mittlerer Ringe wird sehr stark von der Konformations-Spannung (Pitzer-Spannung) beeinflusst. Tatsächlich zeigt auch bereits die Reihe der Cyclo-alkyl-tosylate eine steigende Solvolysen-Neigung beim Übergang vom 6- zum 8-gliedrigen Ring (12, 13, 14). Diese konformative Spannung sollte allerdings in den Benzo-cyclenen wegen der Einbeziehung des Benzolkerns mit seinen beiden trigonalen Zentren geringer sein; immerhin erschien es ratsam, nach weiteren Belegen für die Bildung des Phenonium-ions zu suchen.

Sehr klar zeigt eine Gegenüberstellung der Formolysen-Geschwindigkeiten der drei isomeren Tosylate der Achtringreihe die Wirkung der Nachbargruppenbeteiligung:

Tabelle 3

Formolyse der drei isomeren
1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-tosylate bei 35°C

(Werte nach E. RAUENBUSCH (12))

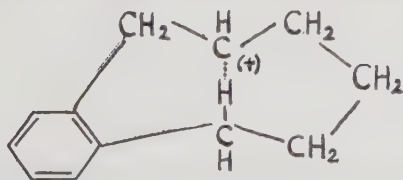
Substanz	k. 10^5 (sec ⁻¹)
1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-(3)-tosylat	1860 [†]
1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-(4)-tosylat	2280
1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-(5)-tosylat	2,35

[†]) Eigene Messungen ergaben etwas andere Werte (S. 58), die jedoch keine Änderung der Interpretation nötig machen.

Bei den drei isomeren Tosylaten gleicher Ringgrösse dürften Pitzer-Spannung und die für die mittleren Ringe charakteristische Pressung der Wirkungsradien in erster Näherung gleich sein, so dass die unterschiedliche Solvolysen-Neigung lediglich auf die verschiedene Entfernung des aromatischen Kerns vom Zentrum der Ionisation zurückgeht. Beachtlich ist, dass die Phenonium-stabilisierung offensichtlich noch etwas stärker ist als die Benzyl-Mesomerie. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die "Mittlere-Ring-Torsion" (9) im achthgliedrigen Ring eine Schwächung der Benzyl-Mesomerie herbeiführt. Auch die Berücksichtigung des negativen induktiven Effektes des Benzolkerns würde das RG-Verhältnis zu Gunsten des Benzyl-Falles verschieben. Wenn WINSTEIN (1) in der β -Stellung mit einer Desaktivierung um den Faktor 10 rechnet, dann darf man wohl für die α -Position getrost einen Faktor von 500 oder grösser annehmen.

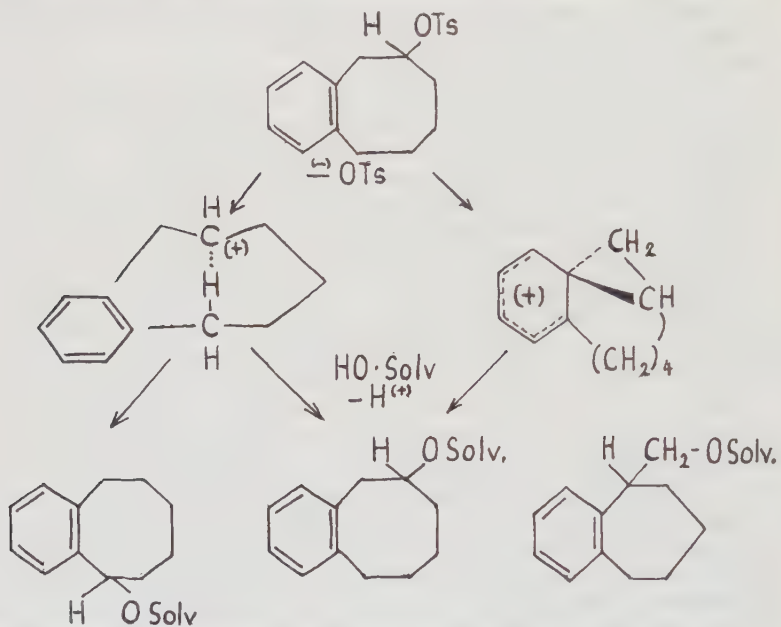
Bei der Formolyse des γ -Tosylats müsste die Beteiligung des Benzolkerns zu einer Zwischenstufe mit viergliedrigem Ring führen. Die ungünstige Bildungstendenz dieser Ringgrösse lässt aber an einer Hilfestellung des aromatischen Kerns zweifeln. Man darf daher hier "normale" Ionisation zum Carbonium-ion annehmen.

E. RAUENBUSCH (12) hat seine kinetischen Studien in der 1,2-Benzocyclenol-(4)-Reihe nicht durch eine präparative Untersuchung der Reaktionsprodukte ergänzt. Solange diese Untersuchung aussteht, kann man a priori auch noch mit anderen Möglichkeiten der Nachbargruppenbeteiligung rechnen. So könnte etwa die hohe Solvolysen-Geschwindigkeit des achthgliedrigen Ringes auf die Bildung eines transannular verbrückten Ions zurückgeführt werden:

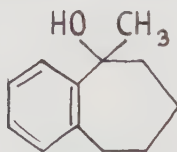


Da ausserdem der kinetische Befund der Formolyse von Benzocyclooctenyl-(4)-tosylat nur Auskunft über den Primärschritt der Reaktion gab, und über die weitere Umsetzung des Zwischenzustandes mit dem Lösungsmittel nur Vermutungen angestellt werden konnten, war es nötig, das Solvolysenprodukt quantitativ aufzuarbeiten. Dies war die erste Problemstellung der vorliegenden Arbeit.

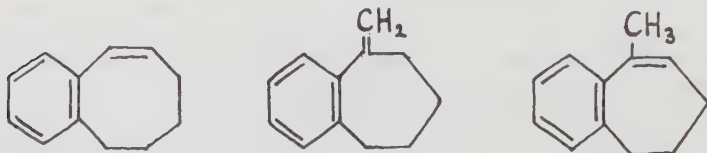
Unter Berücksichtigung einer transannularen Stabilisierung konnte mit folgenden Solvolyseprodukten gerechnet werden:



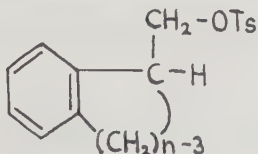
Schliesslich musste noch die Möglichkeit der Bildung des tert. Alkohols



sowie das Auftreten verschiedener Olefine in Betracht gezogen werden:



Als zweite experimentelle Fragestellung ergab sich die kinetische und präparative Untersuchung der Solvolyse der primären, in ihrem Gerüst verzweigten Tosylate der folgenden Formel:



Auch diese 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methyl-tosylate sollten zur Phenonium-Bildung befähigt sein. Es ist leicht zu sehen, dass das hier zu erwartende Phenonium-ion mit dem oben besprochenen strukturell übereinstimmt.

A. ANALYTISCHE METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG

DER SOLVOLYSENPRODUKTE

I. Vergebliche Versuche zur chromatographischen Trennung von 1,2-Benzo-cyclen-(1)-olen über gefärbte funktionelle Abkömmlinge

1. Azobenzol-p-carbonsäure-ester (Azoate)

In der Literatur sind verschiedene Arbeiten über die Trennung von Alkoholen in Form ihrer Azoate durch Säulenchromatographie zu finden (15-17).

Die aus dem Alkohol mit Azoylchlorid in Pyridin in durchwegs guter Ausbeute dargestellten Ester sind kristallisationsfreudig und besitzen eine gelbrote bis rote Farbe. Selbst in einer Menge von 1 mg ist die Farbe in einer Säule von 1 cm Durchmesser noch gut zu erkennen. Die Ester bilden beim Chromatographieren je nach der Wahl des Lösungsmittels eine mehr oder weniger scharfe Zone aus.

Eine chromatographische Trennung der Azoate der drei Alkohole 1,2-Benzo-cycloocten-(1)-ol-(3), 1,2-Benzo-cycloocten-(1)-ol-(4) und 1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-yl-(3)-methanol konnte jedoch nicht erreicht werden, da praktisch keine Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit vorhanden waren.

2. p-Phenyl-azophenyl-urethane

Noch ungünstigere chromatographische Eigenschaften als die Azoate hatten die Azoate hatten die Azobenzol-urethane. Diese wurde dargestellt aus Azobenzol-p-carbonsäure-azid bzw. -isocyanat.

Das Azoylazid ist, nach P. A. S. SMITH (18) aus Azoylchlorid in Aceton und einer wässrigen Natriumazidlösung in guter Ausbeute leicht zugänglich und geht beim Erhitzen in Toluol unter Stickstoffabspaltung in das p-Phenyl-azophenyl-isocyanat über. Die Anlagerung des Alkohols an das Isocyanat führt zum Urethan, wobei der Überschuss an Isocyanat nach RAIFORD (19) durch Einwirkung einer katalytischen Menge Pyridin in das schwerlösliche Uretidion übergeführt und so entfernt werden konnte.

Die Reinigung der Urethane erwies sich als ziemlich schwierig; da sie ausserdem bei der Elution mit den verschiedensten Lösungsmitteln und bei Variation der Adsorbentien keine saubere Schichtentrennung ergaben, wurde der Gedanke an eine chromatographische Trennung der gefärbten Derivate wieder aufgegeben.

II. Infrarot-Analyse⁺

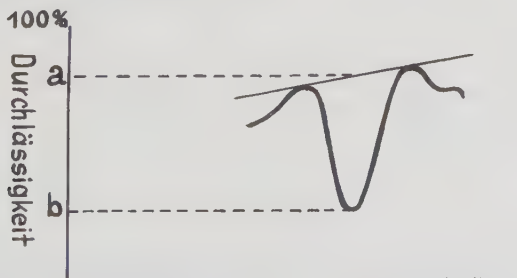
Als elegante Methode zur quantitativen Analyse der Solvolysengemische erwies sich die Infrarot-Spektroskopie. Diese Methode beruht auf einem Vergleich der Extinktionen typischer Banden mit denen der Reinsubstanzen, bzw. künstlicher Mischungen. Im Gegensatz zu den Trennungsmethoden kann man hier prinzipiell nur Komponenten bestimmen, die bereits als Reinsubstanzen vorliegen und im Spektrum bekannt sind.

Zunächst gilt es stets, die Film- oder Lösungsspektren der als Reaktionsprodukte erwarteten Reinsubstanzen auf spezifische Banden zu prüfen. Findet man solche, dann ist auch in Mischungen das Beer'sche Gesetz meist erfüllt.

Zur Auswertung legt man eine Tangente an die Bandenbasis an (Basislinie). Der dem Absorptionsmaximum entsprechende Durchlässigkeitswert a auf der Basislinie wird durch die Durchlässigkeit b im Absorptionsmaximum dividiert. Der dekadische Logarithmus dieses Faktors

$$\log \frac{a}{b} = \log \frac{I_0}{I} = E$$

stellt die Extinktion dar, die der Schichtdicke der Probe, bzw., bei konstanter Schichtdicke, der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes direkt proportional ist, wenn die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes vorausgesetzt werden kann.



⁺) Die I. R. - Analysen wurden anfangs zusammen mit Herrn Dr. H. Walz und Frau W. Jira, später mit Fräulein I. Ziegler ausgeführt, denen ich für ihre Hilfe danke.

Bei konstanter Schichtdicke (Fixküvetten) ist es in günstigen Fällen möglich, nicht nur das Verhältnis der Komponenten, sondern in einer eingewogenen Probe auch deren Absolutmengen zu bestimmen. Daher kann dieses Verfahren auch zu einer Reinheitsprüfung herangezogen werden.

In diesen günstig gelagerten Fällen ist die quantitative Bestimmung mit ca. $\pm 2\%$ Fehlerstreuung behaftet.

Sehr häufig findet man für eine oder mehrere Substanzen keine spezifischen Banden, sondern nur solche, die sich in der Basis mehr oder minder mit fremden Banden überschneiden. In solchen Fällen ist es am einfachsten, mit künstlichen Testgemischen sich der Zusammensetzung des Solvolysengemisches möglichst weitgehend zu nähern, bis die spektrale Übereinstimmung in den betreffenden Banden befriedigend ist.

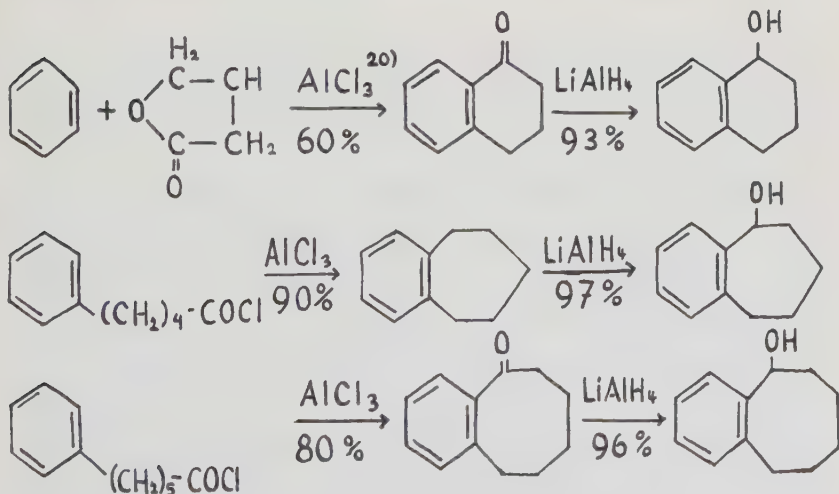
B. DIE DARSTELLUNG DER ZUR SOLVOLYSE

VERWENDETEN ALKOHOLE

I. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-ole-(3) (α -Alkohole)

Die α -Alkohole sind durch Reduktion der entsprechenden Ringketone mit Lithiumalanat leicht zugänglich.

Die Ringketone sind, wie auch die Alkohole, bereits beschrieben; ihre Darstellung erfolgt durch intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung der ω -Phenyl-fettsäuren (8). Im folgenden Formelschema sind die Ausbeuten eigener Versuche angegeben:

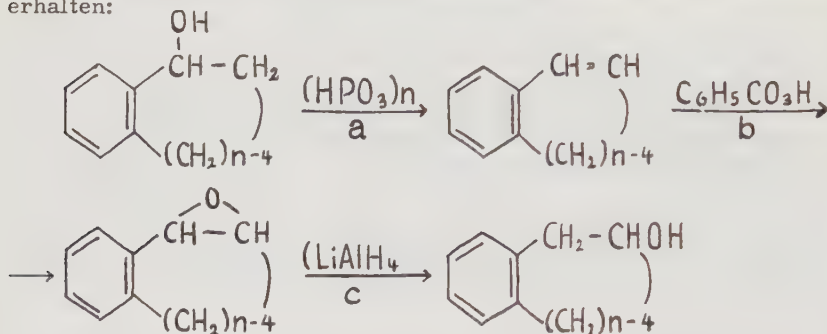


Das nächsthöhere Homologe, das 1,2-Benzo-cyclonen-(1)-on-(3) fällt in so geringer Ausbeute an, dass eine rationelle Darstellung des Carbinols nicht möglich ist (12, 21).

II. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-ole-(4)

1. β -Tetralol wurde von BAMBERGER und LODTER durch Reduktion von β -Naphthol mit Natrium und Alkohol erhalten (22). Vorteilhaft reinigt man es über das kristallisierte p-Nitrobenzoat.

1,2-Benzo-cycloheptenol-(4) und 1,2-Benzo-cyclooctenol-(4) wurden nach RAUENBUSCH (12, 23) auf folgendem Wege aus den α -Alkoholen erhalten:



2. Bei der Darstellung von Benzo-cycloheptenol-(4) verliefen die Stufen a und c mit guter Ausbeute (75%⁺ bzw. 99,5% d. Th.⁺). Das erhaltene Benzo-cycloheptenol-(4) war bereits recht rein. Die Epoxydation (b) ergab jedoch nur 37% d. Th.⁺.

3. Bei dem Weg zum Benzo-cyclooctenol-(4) erhielt ich auf den einzelnen Stufen folgende Rohausbeuten: a = 93,5%, b = 92%, c = 99% d. Th.

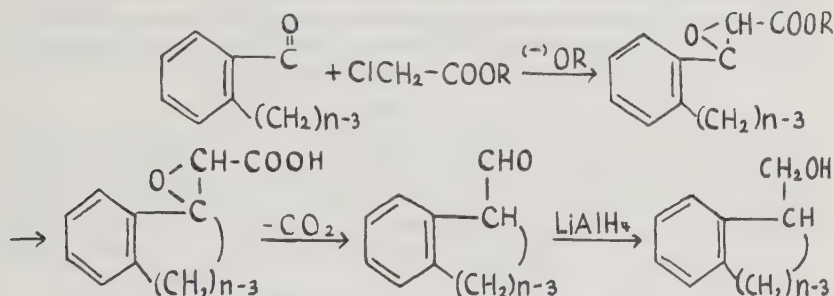
Es stellte sich heraus, dass das von E. RAUENBUSCH (12) beschriebene, relativ niedrigviskose 1,2-Benzo-cyclooctenol-(4) noch beachtliche Mengen des Epoxyds als Verunreinigung enthielt. Ein über das kristallisierte 3,5-Dinitrobenzoat gereinigtes eigenes Präparat erwies sich als farbloses, sehr viskoses Öl. Es empfiehlt sich, bei der hydrierenden Spaltung des Epoxyds einen Überschuss Lithium-aluminiumhydrid und eine längere Reaktionszeit zu verwenden. Es sei jedoch bereits hier erwähnt, dass für die Formolysengeschwindigkeit des aus dem gereinigten Alkohol dargestellten kristallisierten Tosylats ein Wert gefunden wurde, der innerhalb der Fehlergrenze gut mit dem von RAUENBUSCH für die Formolyse des öligen Benzo-cyclooctenyl-(4)-tosylats (aus dem unreinen Alkohol) angegebenen Wert übereinstimmte.

4. Der grundsätzlich anders verlaufende Weg zum 1,2-Benzo-cyclononen-(1)-ol-(4) ist auf S. 44 beschrieben.

⁺) Ausbeuten eigener Versuche.

III. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methanole

Wie I. UGI an unserem Institut in vorbereitenden Versuchen feststellte, kommt für die Angliederung der Seitenkette an die Position 3 die Glycidester-Kondensation in Frage (24, 25).

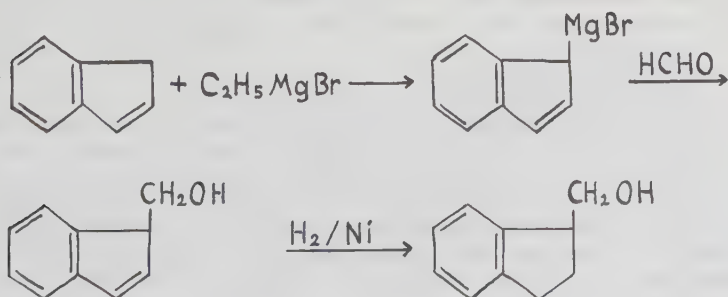


Als Kondensationsmittel bewährte sich Kalium-tert. Butylat in tert. Butanol besser als Natriumamid in Benzol. Natriumäthylat ist zur Kondensation nicht geeignet.

1. α -Indanyl-methanol

a) Die Darstellung von α -Indanyl-methanol auf dem gezeigten Weg verlief bisher recht unbefriedigend. Es konnten nur geringe Mengen eines stark verunreinigten Aldehyds gefasst werden.

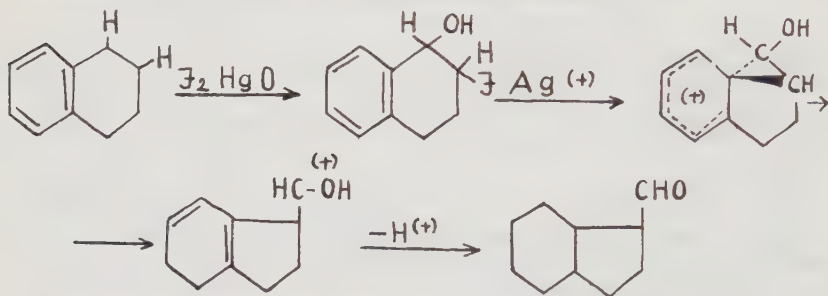
b) Der von COURTOT (26) angegebene Weg einer Grignard-Synthese führt vom Inden zu Benzo-fulvanol, das mit Raney-Nickel zum α -Indanyl-methanol (27) hydriert werden kann:



Das flüssige α -Indanyl-methanol wurde über das kristallisierte p-Nitrobenzoat gereinigt.

Ein ähnlicher Syntheseversuch, ausgehend von α -Clorindan (28) ergab bei der Umsetzung des Chlorids mit Magnesium nicht die gewünschte Grignardverbindung, sondern hauptsächlich ein schwerflüchtiges, viskoses Öl, möglicherweise Diindan.

c) Eine dritte Synthese des α -Indanyl-methanols, die interessante theoretische Aspekte bietet, bedient sich einer von TIFFENEAU und OREKHOFF (29) angegebenen Umsetzung von 1,2-Dihydro-naphthalin-jodhydrin mit Silbernitrat zum α -Indanyl-aldehyd:



Es ist möglich, diesen Mechanismus als Analogie zur Tosylat-Formolyse der Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate aufzufassen (S. 31); zum Unterschied trägt jedoch hier das sekundäre C-Atom des Phenonium-ions eine Hydroxylgruppe. Die Übernahme der positiven Ladung seitens des Sauerstoffs bei der Ringöffnung ist eine klare Folge. Die Bildung eines Aldehyds unter Ringkontraktion entspricht einer Pinakolinumlagerung über die Stufe des Phenonium-ions. Diese Umlagerung unter Ringverengung bietet ein interessantes Gegenstück zu der mit Ringerweiterung verbundenen Solvolyse der verzweigten Tosylate (S. 35). Zu einer präparativen Darstellung von α -Formyl-indan ist diese Methode jedoch aus wirtschaftlichen Gründen der unter b) angegebenen unterlegen.

2. α -Tetralyl-methanol

Bei der Ermittlung optimaler Ausbeuten bei der Glycidester-Kondensation von α -Tetralon mit Chloressigester und Kalium-tert. Butylat und der weiteren Umsetzung des Glycidesters stellte sich heraus, dass die Reaktion vorteilhaft ohne Reinigung der Zwischenstufen (Glycidester und Glycidsäure) durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen war der α -Tetralyl-aldehyd in einer Ausbeute von 85% d. Th. zugänglich.

Bei der Decarboxylierung der Glycidsäure wurde die Beobachtung gemacht, dass Zersetzungspunkt und Ausbeute stark von der Anwesenheit von Fremdstoffen abhängig sind. Während die Brenzung der analysenreinen Tetralyl-glycidsäure nur in einer Ausbeute von etwa 30% d. Th. zum gewünschten Aldehyd führte und der Rest als braunes Harz im Kolben zurückblieb, betrug die Gesamtausbeute der Reaktion bei Verwendung von Cu-Pulver als Katalysator nach JOHNSON (30) 85% d. Th. an Aldehyd (bezogen auf α -Tetralon).

Der Aldehyd wurde über das Semicarbazon gereinigt. Da die Säureempfindlichkeit des Aldehyds eine Spaltung des Semicarbazons mit wässriger Oxalsäure verbot, diente wässriges Formalin zur Regenerierung des flüssigen Aldehyds aus dem kristallinen Derivat. Die Reduktion mit Li-Alanat lieferte den reinen primären Alkohol; die funktionellen Derivate fielen sofort schmelzpunktrein an.

3. 1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-yl-(3)-methanol.

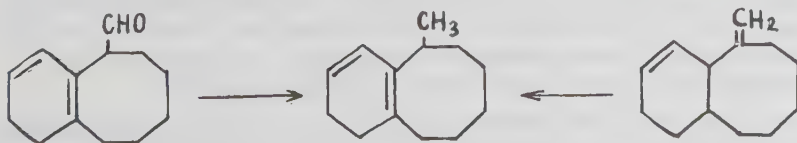
Die wie oben vorgenommene Glycidester-Kondensation des Benzo-suberons ergab 75% d. Th. an Aldehyd. Auch hier wurde eine beträchtliche Erleichterung der Decarboxylierung durch Zusatz von Kupferpulver beobachtet. Die Zwischenstufen wurden nur in analytischen Mengen zur Sicherung des Reaktionsablaufes gereinigt.

Nach der Reduktion des Aldehyds mit Lithium-alanat wurde der Alkohol über das kristallisierte p-Nitrobenzoat gereinigt.

4. 1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-(3)-methanol.

Bei der gleichartigen Ausführung der Glycidester-Kondensation mit 1,2-Benzo-cyclooctenon-(3) konnte bisher nur eine Ausbeute von 35% d. Th. an Aldehyd, bezogen auf das Keton, erreicht werden. Die Glycidsäure konnte nicht kristallin erhalten werden. Zur Analyse gelangten daher nur der Aldehyd, sein Oxim und Semicarbazon sowie die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellte Carbonsäure. Die Reinigung des aus dem Aldehyd durch Reduktion mit Lithium-alanat gewonnenen Alkohols erfolgte über das kristallisierte Azoat.

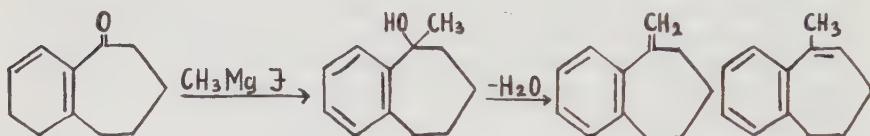
Der überraschende Verlauf der Formolyse des Tosylats (S.39) liess eine weitere konstitutionelle Sicherung wünschenswert erscheinen. Ich reduzierte daher den Aldehyd nach Wolff-Kishner zum 3-Methyl-1,2-benzo-cycloocten-(1); dessen I.R.-Spektrum erwies sich mit dem durch Hydrierung von 3-Methylen-1,2-benzo-cycloocten-(1) (S.26) erhaltenen Kohlenwasserstoff als identisch:



IV. 3-Methyl-1,2-benzo-cyclen-(1)-ole-(3)
und deren Dehydratisierung

1. 3-Methyl-1,2-benzo-cyclohepten-(1)-ol-(3).

Die Darstellung dieses im Solvolysengemisch vermuteten und daher als Vergleichssubstanz benötigten tert. Carbinols durch Grignard-Synthese aus Benzosuberone schlug fehl. Auch bei schonendster Aufarbeitung liess sich die Wasserabspaltung nicht vermeiden.



Das olefinische Reaktionsprodukt, das typisch riecht und rasch Brom addiert, wird aus Analogiegründen als Mischung der Verbindungen mit endo- und exocyclischer Doppelbindung betrachtet.

2. 3-Methyl-1,2-benzo-cycloocten-(1)-ol-(3).

Der tert. Alkohol konnte aus Benzo-cyclooctenon-(3) durch Grignard-Synthese mit Methyl-magnesium-jodid dargestellt und durch Destillation gereinigt werden.

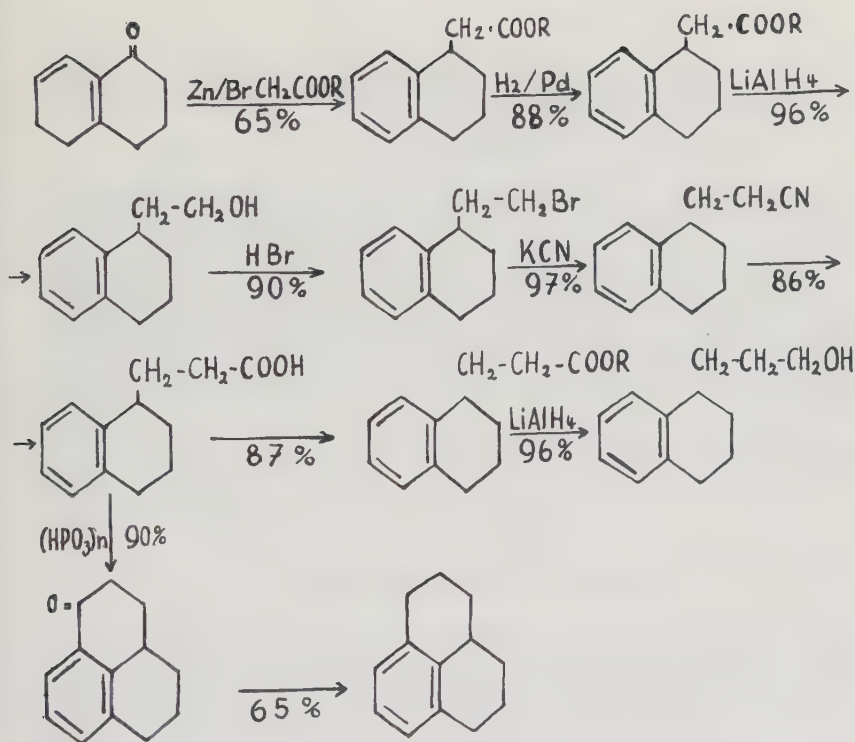
Die Wasserabspaltung mit verd. Schwefelsäure führte zu einem Olefin $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$. Wie die Oxydation mit KMnO_4 in Aceton zu Benzo-cyclooctenon-(3) zeigte, liefert die Dehydratisierung des tert. Carbinols ausschliesslich das Olefin mit der exocyclischen Doppelbindung; eine Ketosäure konnte nach der Oxydation nicht nachgewiesen werden.

Die Dehydratisierung des 1-Hydroxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalins führt dagegen vornehmlich zu 1-Methyl-3,4-dihydronaphthalin (31). Das ist kein Widerspruch; mit nur drei trigonalen Ringgliedern weist der 8-Ring der obigen Methylenverbindung eine geringere destabilisierende Mittlere-Ring-Torsion auf als das Isomere mit der endocyclischen Doppelbindung.

V. α -Tetralyl-äthanol und -propanol

Die Reformatzky-Reaktion des α -Tetralons mit Brom-essigester und Zink und die weitere Überführung in α -Tetralyl-äthanol wurde bereits von J. v. BRAUN et al. (32) durchgeführt; Ausbeuten und Eigenschaften der Produkte konnte ich bestätigen. Die Reduktion des α -Tetralyl-essigesters nahm ich mit Lithium-alanat vor.

Auch die Kolbe'sche Kettenverlängerung über das Bromid und Nitril beschrieb bereits J. v. BRAUN (33). Die im Formelschema angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf meine Nacharbeitung.



Ein Teil der erhaltenen β -(α -Tetraalyl)-propionsäure wurde verestert und mit Lithium-alanat zu α -Tetraalyl-propanol reduziert; mit dem Rest wurde ein Polyphosphorsäure-Ringschluss nach R. C. GILMORE und W. J. HORTON (34) zu Tetrahydro-perinaphthanon durchgeführt. Um die Konstitutionsermittlung des auf S.39 beschriebenen Formolysenprodukts zu erhärten, wurde das Keton nach Wolff-Kishner zu Tetrahydro-perinaphthan reduziert.

VI. Cyclanole

1. Cyclohexyl-methanol (35), Cycloheptanol (36) und 1-Methyl-cyclohexanol-(1) (37) wurden nach den Richtlinien der Literatur bereitet.

2. a) Cyclooctyl-methanol.

Das aus Cyclooctanol mit konz. Salzsäure bereitete Cyclooctyl-chlorid wurde in die Grignard-Verbindung übergeführt und mit Formaldehyd umgesetzt (60% Ausbeute).

b) Cyclononanol (38) und 1-Methyl-cyclooctanol-(1) (39).

Der tert. Alkohol der Achtring-Reihe zeigt im Vergleich mit dem Sechsring-Carbinol eine wesentlich grössere Neigung zur Wasserabspaltung unter Übergang in 1-Methyl-cycloocten-(1). Die Ursache für die Erleichterung der Dehydratisierung ist wohl in der bevorzugten Ausbildung eines trigonalen Zentrums im Gebiet der mittleren Ringe zu sehen. Da das Auftreten des tert. Carbinols als Formolysenprodukt daher nicht zu erwarten war, wurde das Carbinol durch Destillation bei Normaldruck entwässert und das Olefin über Natrium rektifiziert.

C

I. DIE DARSTELLUNG DER TOSYLATE UND

DEREN FORMOLYSE

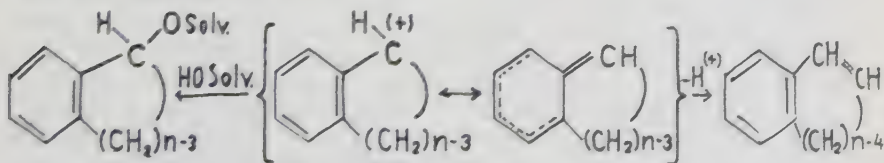
Die Tosylate wurden durch Umsatz des reinen Alkohols mit Tosylchlorid in Pyridin bei Raumtemperatur dargestellt; wegen der grossen Solvolysengeschwindigkeit einiger Tosylate wurde bei der Aufarbeitung möglichst schnell verfahren, um die Berührungszeit mit der wässrigen Phase kurz zu halten. Das α -Tetralyl-tosylat darf nicht mit Wasser in Berührung kommen (12). Hier wurde das Pyridin nach der Umsetzung des α -Tetralols mit einer äquivalenten Menge Sulfochlorid i. H. V. abgezogen, der Rückstand in Cyclohexan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel i. H. V. abgezogen. Bei sorgfältiger Arbeitsweise wurden die meisten Tosylate kristallisiert erhalten; darunter auch das bei E. RAUENBUSCH (12) als Öl beschriebene Benzo-cyclooctenyl-(4)-tosylat.

II. Die Produkte der Formolyse

Die präparative Untersuchung erfolgte nach der kinetischen, um eine optimale Temperatureinstellung zu ermöglichen. Da die verwendete Ameisensäure nicht völlig wasserfrei war, durfte man ein Gemisch von Formiaten und Alkoholen erwarten. An die Solvolyse wurde daher stets eine milde alkalische Verseifung angeschlossen.

1. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-tosylate.

Bei der Formolyse von Tosylaten der α -Gruppe ermöglicht der benachbarte Benzolkern eine konjugative Stabilisierung des Carboniumions, wobei sich die positive Ladung über die Ortho- und Parastellungen des Benzolkerns verteilt:



Es ist plausibel, dass infolge der vom sechs- zum achthgliedrigen Ring zunehmenden Verdrehung der Carbonium-bindungsebenen und der daraus resultierenden Abschwächung der Mesomeriebeziehung

(vgl. (8-10)) die Stabilisierung des Benzyl-carbonium-ions und damit die Geschwindigkeit der Solvolyse abnimmt, was auch kinetisch in der Reihe der 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-chloride bestätigt wurde (9).

Bei der Formolyse der α -Tosylate wurde neben dem Ameisensäure-ester der α -Alkohole ein mehr oder weniger grosser Anteil an Olefin gebildet; in der Abgabe eines Protons ist also eine zweite Stabilisierungsmöglichkeit des Benzyl-carbonium-ions zu suchen.

Das Ausmass der Olefinbildung bei der Formolyse kann jedoch nicht in Beziehung zur Ringgrösse gebracht werden. Wie ein Versuch mit Benzo-cyclooctenol-(3) zeigte, wird Olefin auch aus dem α -Alkohol in Ameisensäure bei Ggw. einer äquivalenten Menge p-Toluol-sulfon-säure erhalten. Daher ist es verständlich, dass die Menge des aus Tosylat oder α -Alkohol gebildeten Olefins stark von Reaktionsdauer und -temperatur sowie von der Art der Aufarbeitung und dem Wassergehalt der Ameisensäure abhängig ist.

Die Ergebnisse der α -Tosylat-Formolysen sind in Tab. 4 zusammengefasst. Die infrarot-spektrophotometrische Erfassung der Reaktionsprodukte liegt zwischen 94 und 99%.

Tabelle 4

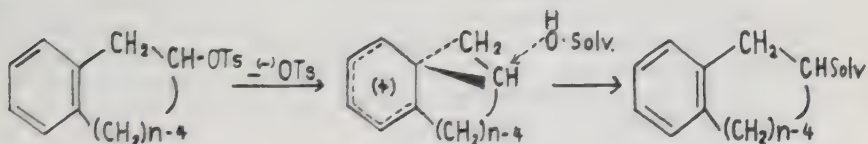
Formolyse der 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-tosylate

Substanz	Temp. °C	Reaktions- dauer (std.)	Ausb. in % d. Th.	Zusammensetzung des flüchtigen Produkts in % d. Th.
	6	12	55	68 -Tetralol
			21	26 1,2-Dihydro-naphthalin
	Z. T.	12	30	34 Benzo-cyclo-octenol-(3)
			53	60 Benzo-cyclo-octadien (1, 3)
	Z. T.	12	63	68 Benzo-cyclo-octenol-(3)
+ HOTs			29	31 Benzo-cyclo-octadien- (1, 3)

Der Einfluss von Natrium-formiat auf die Zusammensetzung der Formolysenprodukte wurde nicht untersucht.

2. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(4)-tosylate.

Als Produkt der Formolyse von Benzo-cycloheptenyl-(4)- und Benzo-cyclooctenyl-(4)-tosylat wurde nach der Verseifung ausschliesslich der zugehörige β -Alkohol gefunden. Es findet somit keine transannulare Stabilisierung des β -Carbonium-ions statt. Die Reaktionserleichterung bei der Formolyse der sieben- und achthgliedrigen Ringtosylate ist also ausschliesslich durch Phenonium-Participation bedingt. Die Fehndung nach den verzweigten Carbinolen als Produkten der Ringkontraktion war vergebens. Die Ringöffnung erfolgt also offensichtlich auch bei den bicyclischen Phenonium-ionen ausschliesslich am Zentrum höheren Bindungsgrades, hier am tertiären C-Atom.



Noch überraschender war das Fehlen jeglichen Olefinanteils in den Formolyseprodukten der 1,2-Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate mit 7- und 8-gliedrigem Ring. Jede normale S_N1-Reaktion ist von teilweiser Eliminierung begleitet; diese kann bei Anwesenheit von β -Phenyl sogar ein beträchtliches Ausmass erreichen, da die konjugative Stabilisierung des entstehenden Olefins vom Styroltyp die Protonenabgabe begünstigt. Schon D. J. CRAM (40) vermutete, dass die Olefinbildung bei der Acetolyse des 2-Phenyl-butyl-(3)- und des 2-Phenyl-pentyl-(3)-tosylats nicht über das Phenonium-ion als unmittelbare Vorstufe verläuft. Diese These scheint sich hier bei dem quantitativen Ablauf über das begünstigte Phenonium-ion zu bewahrheiten. Da die Bindungsachse des α - und β -C-Atoms im Phenonium-ion senkrecht auf der Benzolebene steht, scheidet bereits jegliche Förderung der Eliminierung durch die Phenylkonjugation aus. Aber auch wenn man vom Einfluss des Phenyls absieht, bleibt die ausschliesslich substitutive Ringöffnung ein auffallendes Phänomen. Die Ursache dürfte in der Abneigung der Glieder des dreigliedrigen Ringes liegen, mit dem Übergang in sp²-Zentren die Baeyer-Spannung zu erhöhen. Die Öffnung des Phenonium-Ringes unter Eliminierung erfordert somit eine zu hohe Aktivierungsenergie.

Das reichliche Auftreten von 1,2- und 1,4-Dihydro-naphthalin sowie die teilweise Isomerisierung zu α -Tetralol ist dagegen im Falle des γ -Tetra-yl-tosylats mit einem weitgehenden Ablauf über das klassische sekundäre Carbonium-ion vereinbar. Die Phenonium-bildung aus

β -Tetralyl-tosylat würde zu einem Spiransystem führen, dessen o-Positionen nur durch zwei Methylengruppen verbunden sind. Wie ein Blick auf das Kalottenmodell zeigt, ist die Bildung eines solchen Teilchens nur unter Inkaufnahme einer erheblichen Winkeldeformation möglich. Der hierzu nötige Energieaufwand wird durch die Verteilung der positiven Ladung nur unvollständig gedeckt. Die Unterbindung der Phenonium-Participation lässt daher Hydridwanderung und Eliminierung zum Zug kommen.

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Formolyse des β -Tetralyl-tosylats immerhin noch etwa viermal so schnell verläuft als die von iso-Propyl-tosylat (Tab. 2) und zweimal so schnell als die des Cyclohexyl-tosylats (12). Unter Berücksichtigung der WINSTEIN'schen Korrektur nach dem induktiven Effekt des β -Phenyls ergeben sich gar Beschleunigungsfaktoren von 40 bzw. 20. Man muss eventuell mit der Möglichkeit rechnen, dass die Hilfestellung seitens des Phenyls in Anspruch genommen wird und sich kinetisch auswirkt, die Solvolysenprodukte aber auf dem Weg über das nur wenig energiereichere klassische Carbonium-ion entstehen. Auch eine Beteiligung benachbarter CH-Bindung im Sinne der Bildung eines nicht-klassischen Ions ist zu diskutieren.

Ein als Nebenprodukt der β -Tetralyl-tosylat-Solvolyse stets auftretendes gelb-braunes, unlösliches Harz geht möglicherweise auf die säurekatalysierte Polymerisation des 1,2-Dialins zurück. Wie zu erwarten, tritt die Olefinpolymerisation etwas zurück, wenn man mittels Natrium-Formiat die p-Toluol-sulfonsäure neutralisiert; die Ausbeute an 1,2- und 1,4-Dialin steigt.

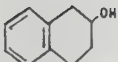
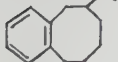
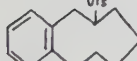
Wie ein weiterer Versuch zeigte, scheidet die Möglichkeit einer nachträglichen Dehydratisierung von β -Tetralol unter dem Einfluss von p-Toluol-sulfonsäure aus; dagegen ist α -Tetralol in der Lage, unter den Bedingungen der Formolyse langsam Wasser unter Bildung von 1,2-Dialin abzuspalten.

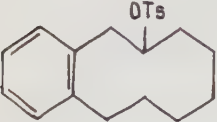
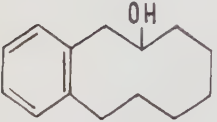
Die Reaktion von 1,2-Benzo-cyclononen-(1)-yl-(4)-tosylat wird auf S. 50 diskutiert.

Die Ergebnisse der β -Tosylat-Formolyse finden sich in Tab. 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

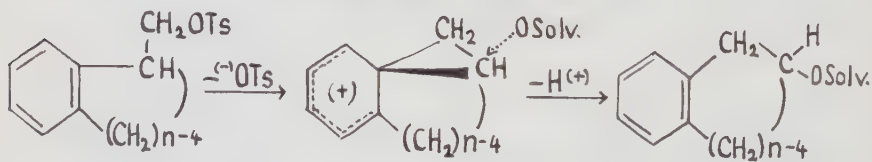
Formolyse der 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(4)-tosylate

Substanz	Zusatz Na-For- miat in Äquival.	Temp. °C	Reak- tions- dauer (std.)	Ausb. in % d. Th.	Zusammensetzung des flüchtigen Produkts in %
	0			29 4 9 23	44 β -Tetralol 6 1,2-Dialin 13 1,4-Dialin 37 α -Tetralol
	1	20	40	25 16 17 16	34 β -Tetralol 22 1,2-Dialin 23 1,4-Dialin 21 α -Tetralol
	5			30 15 15 20	37 β -Tetralol 19 1,2-Dialin 19 1,4-Dialin 25 α -Tetralol
	1 HOTs	50	24	87 8	92 β -Tetralol 8 1,2-Dialin
	0	20	20	96	99 Benzo-cyclohepten- ol-(4)
	0	20	12	96	99 Benzo-cyclo- octenol-(4)
	0			78	82 Benzo-cyclo- nonenol-(4)
	0	ca. 15		ca. 18	Benzo-cyclo- nonadien
		20	24	86	90 Benzo-cyclo- nonenol-(4)
	1	ca. 9		ca. 10	Benzo-cyclo- nonadien

Substanz	Zusatz Na-For- miat in Äquival.	Temp. °C	Reak- tions- dauer (std.)	Ausb. in % d. Th.	Zusammensetzung des flüchtigen Produkts in %	
	0	65	2	39	43	Tetrahydro- perinaphthan
				40	45	Benzo-cyclo- nonenol-(4)
				ca. 14	ca. 15	Benzo-cyclo- nonadien
	1 HOTs	65	50	63	79	Tetrahydro- perinaphthan
				ca. 16	ca. 20	Benzo-cyclo- nonadien

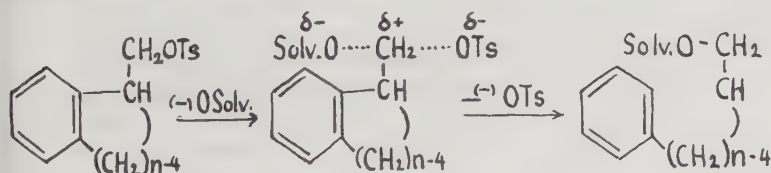
3. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methyl-tosylate.

Die in der Überschrift genannten, verzweigt-kettigen Tosylate lassen bei Phenyl-beteiligung ein Phenonium-ion erwarten, welches mit der Zwischenstufe der Formolyse der 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(4)-tosylate strukturell übereinstimmt. Der dort konstatierte eindeutige Ablauf der Ringöffnung am tertiären Zentrum des Phenonium-ions sollte somit zu den ringerweiterten, sekundären Alkoholen führen. Die Solvolyse über das Phenonium-ion müsste daher mit einer vollständigen Wagner-Meerwein-Umlagerung verbunden sein:



Findet man dagegen im Reaktionsprodukt der Tosylat-Formolyse den zugehörigen primären, verzweigt-kettigen Alkohol, dann müsste dieser über das klassische primäre Carbonium-ion entstanden sein. Allerdings kann eine mit der Phenonium-Bildung konkurrierende "klassische" Solvolyse des primären Tosylats nicht dem S_N1 -Ideal entsprechen. Bei allen Solvolysen primärer Alkylverbindungen hat die Zugabe von Lyat-Anionen eine starke Geschwindigkeits-Zunahme zur Folge. Zur Kontrolle, ob mit der Phenonium-Bildung eine dem S_N2 -

Chemismus entsprechende Solvolyse konkurriert, habe ich die Formolyse in Gegenwart zunehmender Mengen Natrium-Formiat ausgeführt. Insbesondere war es von gesteigertem Interesse, ob sich die Bildung der gespannten Phenonium-ionen aus dem verzweigten fünf- und sechsgliedrigen Ring (vgl. S.14) durch eine S_N2 -Reaktion unterdrücken lässt:



a) α - Indanyl-methyl-tosylat.

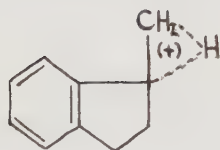
Die Formolyse von α -Indanyl-methyl-tosylat führt bei Phenyl-beteiligung zu dem oben erwähnten Phenonium-ion, dessen o-o'-Brücke nur zwei Methylengruppen besitzt. Trotz der erheblichen Spannung dieser Zwischenstufe vollzieht sich die Reaktion, auch bei Anwesenheit von 5 Äquivalenten Na-Formiat praktisch vollständig unter Ring-erweiterung (Tab. 6); α -Indanyl-methanol, als Ergebnis eines S_N2 -Prozesses, konnte nicht nachgewiesen werden. Allerdings verbietet das ungünstige I. R. -Spektrum den Nachweis von weniger als 5% des verzweigt-kettigen, primären Alkohols.

Dass das α -Indanyl-methyl-tosylat den Weg über das Phenonium-ion wählt, steht nicht im Widerspruch zu den Resultaten der β -Tetralyl-tosylat-Formolyse. Das klassische primäre Carbonium-ion ist erheblich energiereicher als das durch Hyperkonjugation stabilisierte sekundäre; bei der Ionisation von α -Indanyl-methyl-tosylat ist das Phenonium-ion auch dann noch attraktiv, wenn letzteres bereits gespannt und relativ energiereich ist.

Das in geringer Menge auftretende 1,2-Dialin ist jedoch schon ein Hinweis auf eine Störung des Reaktionsablaufes im Sinne des teilweisen Auftretens des klassischen, sekundären Carbonium-ions.

Das Fehlen des α -Tetralols und des 1,4-Dialins weckt allerdings sofort Zweifel an dieser zunächst plausibel erscheinenden Deutung. Diese Zweifel werden durch die kinetischen Daten von S.56 verstärkt: Die Formolyse von β -Tetralyl-tosylat ist bei 35° nur 7mal rascher als die des α -Indanyl-methyl-tosylats. Die RG-Konstante des letzteren übertrifft aber die der Formolysen analoger, benzolkernfreier Tosylate um ein vielfaches.

Welcher Art ist die damit sichergestellte Hilfeleistung bei der Ionisation des α -Indanyl-methyl-tosylats? Eine CH-Participation im Sinne des nebenstehenden nichtklassischen Ions würde primären und



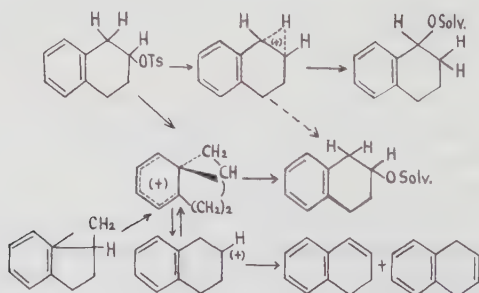
tertiären Alkohol neben den Olefinen unveränderten Kohlenstoffskeletts mit exo- und endocyclischer Lage der Doppelbindung erwarten lassen. Es bleibt somit trotz allem nur der Weg über das Phenonium-ion. Wenn das etwa nachträglich aus diesem hervorgehende sekundäre Carbonium-ion beteiligt wäre, sollte man dann nicht die gleichen Produkte wie bei der Formolyse des β -Tetralyl-tosylats erwarten?

Das Fehlen des α -Tetralols kann hier nun nicht etwa mit dessen vollständiger Dehydratisierung ange-

sichts der siebenmal längeren Reaktionszeit der 20⁰-Formolyse erklärt werden. Die Ausbeute an β -Tetralol ist nämlich hier mehr als doppelt so gross wie im Fall des β -Tetralyl-tosylats.

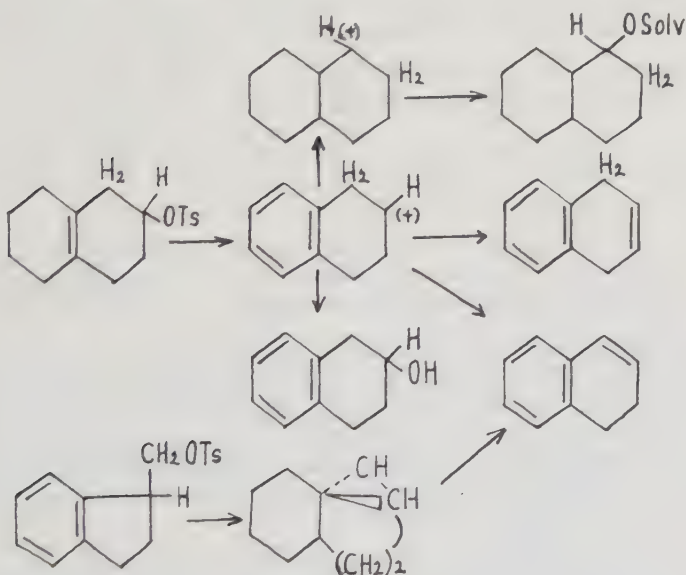
Wir sehen nur zwei zunächst recht gezwungen erscheinende Möglichkeiten der Interpretation:

1) Die Formolyse des β -Tetralyl-tosylats führt ganz oder teilweise zum nichtklassischen H-verbrückten Ion, das mit dem Lösungsmittel ganz oder vorwiegend unter Bildung des α -Tetralols bzw. seines Formiats abreagiert. Für das α -Indanyl-methyl-tosylat bliebe dann der Weg über das Phenonium-ion mit eventueller mehr oder minder starker nachträglicher Isomerisierung zum sekundären Carbonium-ion offen:



Der einzige, noch verbleibende Widerspruch würde im fast ausschliesslichen Auftreten des 1,2-Dialins bei der Formolyse des α -Indanyl-methyl-tosylats liegen. Hier müssen weitere Versuche lehren, ob nicht primär gebildetes 1,4-Dialin während der langen Solvolysenzeit in das konjugierte 1,2-Isomere übergeht.

2) Die Solvolyse des β -Tetralyl-tosylats führt über das klassische Carbonium-ion zu α - und β -Tetralol und den beiden Dialinen. Nur die Ionisation des α -Indanyl-methyl-tosylats liefert das Phenonium-ion. Die erwähnte "zu kurze" Polymethylenbrücke dieses Ions hat eine solche Deformation zur Folge, dass der Übergangszustand einer direkten Eliminierung bereits wieder etwas von der Styrolmesomerie des 1,2-Dialins profitiert; diese schwache Konjugation würde somit eine Eliminierung vom gespannten Phenonium-ion aus möglich machen. Diese Interpretation würde auch dem fast ausschliesslichen Auftreten des 1,2-Dialins Rechnung tragen.



Neben der Untersuchung der evtl. Dialin-Isomerisierung mit Ameisensäure sollte das Studium des sterischen Ablaufs der Bildung des α - und β -Tetralols zur Klärung der Alternative beitragen.

b) α -Tetralyl-methyl-tosylat.

Das bei der Formolyse auftretende Phenonium-ion ist erheblich weniger gespannt (drei Methylengruppen zwischen den Ortho-Positionen des Spiransystems) als das aus α -Indanyl-methyl-tosylat. Mit der solvolytischen Ringöffnung ist eine quantitative Umlagerung in das

Siebenringssystem, zum 1,2-Benzo-cycloheptenol-(4) verbunden. (Tab. 6). Die Identität des Produkts mit dem Siebenring-alkohol wurde neben der Infrarot-Analyse auch durch den Schmelzpunkt bewiesen.

Die Formolyse zeigt in Gegenwart von Natrium-Formiat eine deutliche, wenn auch geringe Neigung zu einer Nebenreaktion. Obwohl keine genaue Bestimmung von α -Tetralyl-methanol auf infrarotspektroskopischem Wege durchgeführt werden konnte, glaubte ich, die Anwesenheit des verzweigten Alkohols im Spektrum des bei Formiatzusatz erhaltenen Formolysenprodukts aus der Änderung einiger I. R. -Banden diagnostizieren zu dürfen. Auch der Gang der Roh-Schmelzpunkte weist auf einen mit der Menge an zugesetztem Formiat zunehmenden Gehalt einer Verunreinigung hin:

Schmp. Benzo-cycloheptenol-(4) (rein):	72 - 72,5°
Produkt aus Formolyse ohne Formiat:	71 - 72,5°
" " " unter Zusatz	
von 1 Äquivalent Formiat:	66 - 70°
Produkt aus Formolyse unter Zusatz	
von 5 Äquivalenten Formiat:	60 - 68°

Ich mutmasse daher, dass der Fehlbetrag in der Bilanz des Solvolysenprodukts (Tab. 6) auf die Anwesenheit von geringen Mengen α -Tetralyl-methanol (S_N2 -Reaktion) zurückgeht.

c) 1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-yl-(3)-methyl-tosylat.

Die Analyse der Reaktionsprodukte ergab die bereits erwartete quantitative Umlagerung in das Achtring-System. Das in vorzüglicher Reinheit gebildete 1,2-Benzo-cyclooctenol-(4) wurde neben der spektroskopischen Methode (99-100% Reinheit) noch durch die Überführung in das kristallisierte 3,5-Dinitrobenzoat identifiziert; die Ausbeute an Derivat betrug 92% des Rohprodukts.

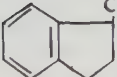
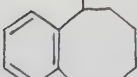
Die grosse Begünstigung der Phenonium-bildung gegenüber dem Angriff nucleophiler Agentien bei der Formolyse von Benzo-cycloheptenyl-methyl-tosylat wird deutlich in der quantitativen Umlagerung selbst bei Anwesenheit von 5 Äquivalenten Natrium-Formiat. Hier konnte kein Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Benzo-cycloheptenyl-methanol im Solvolysenprodukt gefunden werden (Tab. 6). Dies ist ein Ausdruck für die starke Bevorzugung der S_N1 -Reaktion mit Nachbargruppenbeteiligung.

Der glatte Ablauf der Formolyse von α -Tetralyl-methyl-tosylat unter Bildung von Benzo-cycloheptenol-(4) und von Benzo-cycloheptenyl-methyl-tosylat, die zu Benzo-cyclooctenol-(4) führt, bietet eine einfachere Möglichkeit zur Bereitung der beiden β -Carbinole im präparativen Masstab als der Weg über das Epoxyd. Ferner kann bei der

Darstellung von Benzo-cyclooctenol-(4) auf dem Weg über die Ring-erweiterung die zeitraubende Cyclisierung von ϵ -Phenyl-capronsäure-chlorid zu Benzo-cyclooctenon-(3) umgangen werden. Die Reaktion bewährte sich auch im 100 g-Masstab; Benzo-cyclooctenol-(4) konnte in einer Ausbeute von 95% d. Th. in I. R. -Reinheit erhalten werden.

Tabelle 6

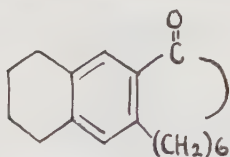
Formolyse der 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methyl-tosylate

Substanz	Zusatz Na-Formiat in Äquival.	Temp. °C	Reaktions-dauer	Ausb. in % d. Th.	Zusammensetzung des flüchtigen Produkts in %
	0			68 4	94 β -Tetralol 6 1,2-Dialin
	1	20	14 d	74 6	91 β -Tetralol 7 1,2-Dialin
	5			73 10	84 β -Tetralol 12 1,2-Dialin ca. 3 1,4-Dialin
	0			92	99 Benzo-cyclo-heptenol-(4)
	1	50	40 h	85,5	92 Benzo-cyclo-heptenol-(4)
	5			84	90 Benzo-cyclo-heptenol-(4)
	0			94	99 Benzo-cyclo-octenol-(4)
	1	50	48 h	95	100 Benzo-cyclo-octenol-(4)
	5			94	99 Benzo-cyclo-octenol-(4)
				66	77 Tetrahydro-perinaphthan
	0			17	ca. 20 Benzo-cyclo-nonadien
				78	86 Benzo-cyclo-nonenol-(4)
	1	65	60 h	13	ca. 15 Benzo-cyclo-nonadien
				83	92 Benzo-cyclo-nonenol-(4)
	5			7	ca. 8 Benzo-cyclo-nonadien

d) 1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-(3)-methyl-tosylat.

Die Ringerweiterung bei der Formolyse der Benzo-cyclenyl-methyl-tosylate mit fünf-, sechs- und siebengliedrigen Ringen liess hoffen, dass die Formolyse des Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylats zum 1,2-Benzo-cyclononen-(1)-ol-(4) führen würde.

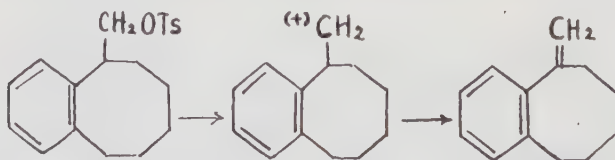
Aus den auf S.14 schon erwähnten Gründen würde dieser β -Alkohol der 1,2-Benzo-cyclononen-Reihe hochwillkommen sein. Sollte die Kinetik der Tosylat-Solvolyse dieses Alkohols doch die Prüfung der Modellbetrachtung erlauben, nach der hier das Phenonium-ion durch "Überdrehen" der Polymethylenschraube wieder ungünstiger wird! Da das 1,2-Benzo-cyclononenon-(3) zu schwer zugänglich ist (21), hatte sich V. TRESCHER (41) bereits bemüht, von dem besser zugänglichen Tetralino-cyclononenon nebenstehender Formel aus zu dem β -Carbinol dieser Reihe vor-



zustossen. Die bei dem zugehörigen sieben- und achtgliedrigen Ringketon erfolgreiche Überführung versagte im Falle des kostbaren neungliedrigen Ringes.

α) Formolyse ohne Basenzusatz.

Das Experiment zeigte, dass die Formolyse bei 65° in Abwesenheit von Natrium-Formiat grundsätzlich anders verläuft. Es entstand ein Kohlenwasserstoff, der Brom in Chloroform oder Schwefel-kohlenstoff nur langsam entfärbte, und der auch mit KMnO_4 in Aceton oder Alkohol nur langsam reagierte. Damit schied eine Olefinbildung unter Abstossung eines Protons gemäss



von vorne herein aus. Ausserdem war das I. R. -Spektrum eines durch Umsetzung von Benzo-cyclooctenon-(3) mit Methyl-magnesium-jodid und anschliessender Dehydratisierung des tert. Carbinols zum Vergleich dargestellten Olefins mit dem Spektrum des Solvolysenprodukts nicht identisch (S.26).

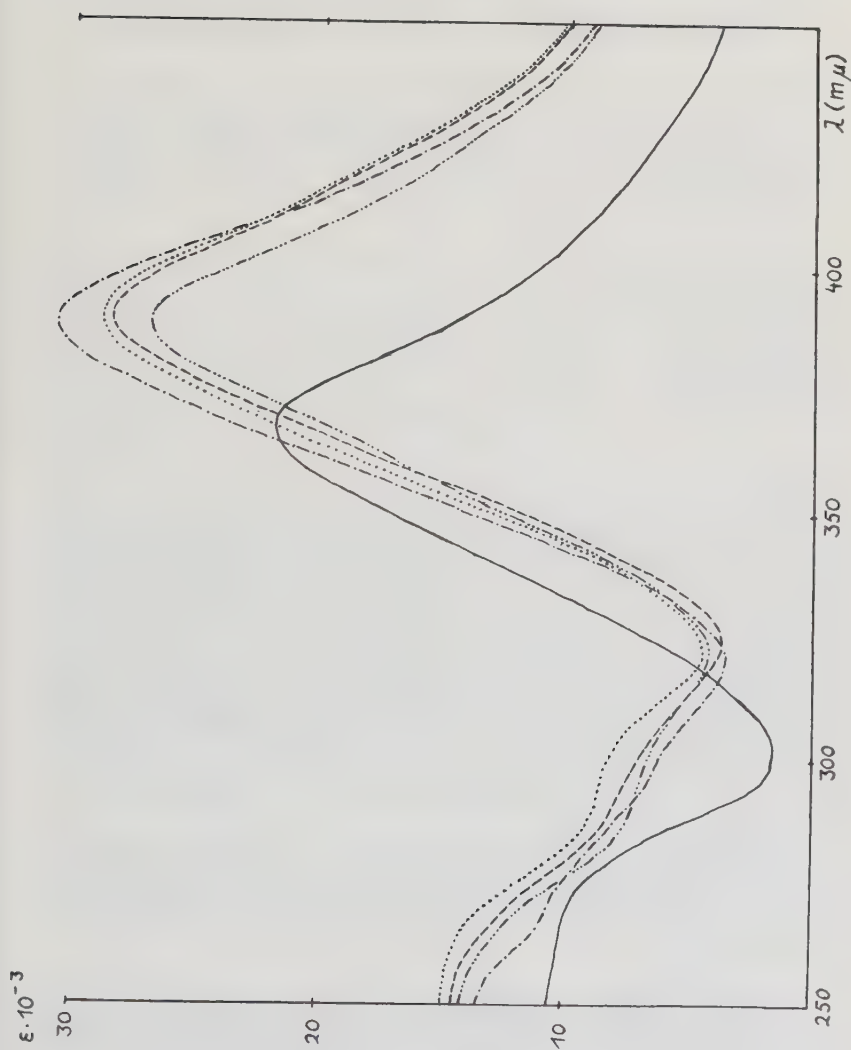


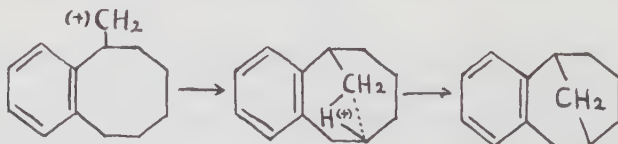
Tabelle 7

Absorptionsmaxima der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone

Keton	Schmp. (°C)	Farbe im krist. Zust.	λ (m μ)	Maximum $\epsilon \cdot 10^{-3}$
----- α -Hydrindon	256-257(Z)	zinnoberrot	388 ⁺	30,4 ⁺
----- α -Tetralon	250-251(Z)	granatrot	388 ⁺	28,5 ⁺
.....Keton aus Solv.- produkt	245-247	carminrot	390	28,96
-----Benzo-bicyclo- nonenon (S. 43)	193-195	carminrot	390	28,6
——Benzo-cyclo- nonenon-(4) (S. 45)	188-190	tiefgelb	366	20,9

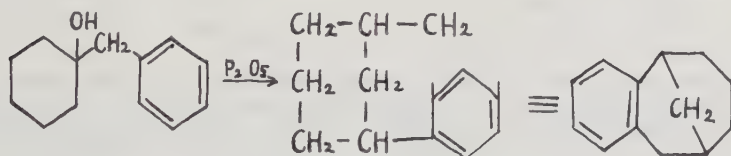
Die Oxydation des Solvolysenprodukts mit CrO_3 /Eisessig führte zu einem Keton, das in Form seines Semicarbazons und des roten 2,4-Dinitro-phenylhydrazons vom Schmp. 245 - 247° identifiziert wurde. Die Analyse deutete auf eine wahrscheinlichste Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ für das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon hin, was einem Keton $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ entspricht. Bei der Oxydation wurde also lediglich eine CH_2 -Gruppe zur Carbonylgruppe aufoxydiert. Die rote Farbe des Dinitro-phenylhydrazons ist ein Hinweis auf volle Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und dem aromatischen Ring (8, 9, 11). Die Aufnahme des UV-Spektrums ergab in der Tat ein Bild, das mit dem Spektrum des α -Tetralon- und des α -Hydrindon-2,4-Dinitro-phenylhydrazons gut übereinstimmt.

Diese Befunde liessen zunächst eine transannulare Eliminierung der primären Carbonium-gruppe gegen die β -ständige Methylengruppe des Achtrings vermuten, der zum 2,3-Benzo-bicyclo-[1,3,3]-nonen-(2) führen müsste:



^{+) Werte nach W. RAPP, Dissertation München 1953}

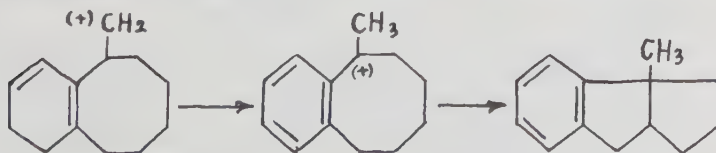
Dieser Kohlenwasserstoff wurde bereits von COOK und HEWETT (42) beschrieben und auf folgendem Wege dargestellt (vgl. Anm. S. 109):



Das I. R. -Spektrum des so bereiteten Kohlenwasserstoffs war jedoch mit dem des Solvolysenprodukts nicht identisch. Ausserdem ergab die Oxydation von Benzo-bicyclo-nonen mit Natrium-bichromat in siedendem Eisessig ein Keton, dessen 2,4-Dinitro-phenyl-hydrason in Analyse, Farbe und UV-Spektrum zwar mit dem des unbekannten Ketons fast völlig übereinstimmt; jedoch bewiesen Schmelzpunkt (Tab. 7) und Misch-schmelzpunkt die Verschiedenheit.

Die Lage des Absorptionsmaximums des 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazons wäre auch mit dem Vorliegen eines an den Benzolkern angegliederten Fünfringes vereinbar. Die Bildung von Hexa-hydro-fluoren während der Formolyse scheidet aus, da dies nach COOK und HEWETT (42) beim Versuch der Oxydation nur braune Schmierer, nicht aber Hexahydro-fluoren ergibt.

Es käme weiterhin die Bildung eines Kohlenwasserstoffs in Frage, dessen Ringsystem eine Methylgruppe trägt. Seine Entstehung könnte erklärt werden durch das intermediäre Auftreten des tert. Carboniumions, das sich transannular mit der β -ständigen Methylengruppe des Achtringes verbindet:



Nach D. H. WHIFFEN und H. W. THOMPSON (43) ist es möglich, die Ringgröße eines cyclischen Ketons aus der Lage der C-O-Valenzschwingung im I. R. -Spektrum zu bestimmen. Es wurden daher die I. R. -Spektren einiger Ringketone mit dem des unbekannten Ketons verglichen.

Substanz	Lage der Carbonylschwingung
α -Hydrindon	5,82 μ
α -Tetralon	5,95
Benzo-bicyclo-nonenon (S. 43)	5,95
Solv.-Keton	5,95

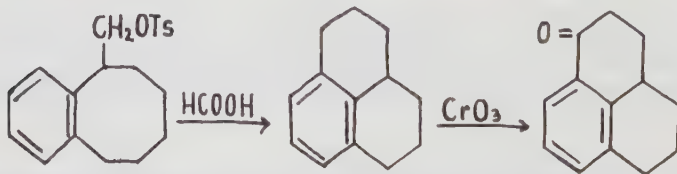
Aufgrund dieser Daten konnte angenommen werden, dass bei der Oxydation das Keton eines sechsgliedrigen Ringes gebildet wurde, dessen Carbonylgruppe in Resonanz mit dem aromatischen Kern steht. Das Vorliegen eines Ringes mit mehr als sechs Gliedern konnte bereits aus dem UV-Spektrum ausgeschlossen werden.

Die Permanganat-Oxydation des Kohlenwasserstoffs lieferte Benzol-1,2,3-tricarbonsäure, die als Trimethylester durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurde.

Die Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs mit Palladiumkohle führte zu kristallisiertem Perinaphthan, das in Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authentischen Präparat identisch war. Ebenso ergaben Pikrat, Styphnat und Trinitrobenzolat mit den entsprechenden authentischen Substanzen keine Depression. Die im UV-Spektrum gefundenen Absorptionswerte stimmten mit den von V. BOEKELHEIDE (44) angegebenen Daten befriedigend überein.

Die Eigenschaften des durch Oxydation mit Chromsäure/Eisessig erhaltenen Ketons sind die des Tetrahydro-perinaphthanons (S. 27); es zeigte auch in seinen Derivaten keine Schmelzpunkts-Depression mit authentischen Präparaten.

Das I.R.-Spektrum des auf anderem Wege (S. 27) dargestellten Tetrahydro-perinaphthans bewies schliesslich die Identität mit dem Formolysen-Kohlenwasserstoff. Das Ergebnis der quantitativen I.R.-Analyse ist in Tab. 6 auf S.39 wiedergegeben.



β) Formolyse von Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat unter Zusatz von Natrium-Formiat.

Die Frage nach dem Chemismus dieses überraschenden Solvolysenablaufs sei zurückgestellt. Es ergab sich nämlich, dass die Formolyse unter Zusatz von Natrium-Formiat vornehmlich zu einem unbekannten Alkohol neben einer geringeren Menge eines tiefer siedenden

Kohlenwasserstoffs führte, dessen olefinische Natur durch Bromaddition bewiesen werden konnte. Weder Tetrahydro-perinaphthan noch Benzo-cyclooctenyl-methanol waren im I. R. -Spektrum des Rohprodukts nachweisbar.

Die alkoholische Komponente des Formolysengemisches gab ein Azoat vom Schmp. $76,5 - 77,5^{\circ}$. Die Dehydratisierung des Carbinols durch zweistündiges Erhitzen mit Borsäure auf 200° führte zu einem Olefin, das mit der als Nebenprodukt der Formolyse gewonnenen Substanz identisch war. Die Permanganat-Oxydation des Olefins lieferte zunächst eine Säure ohne Kristallisationsneigung.

Das I. R. -Spektrum des Formolysen-Alkohols zeigt eine starke Absorption bei $13,25 \mu$, was als Hinweis auf das Vorliegen eines o-disubstituierten Benzolkerns gelten kann (45). Auch das Absorptionsbild eines in grosser Schichtdicke ($0,1 \text{ mm}$) aufgenommenen Films zeigt im Gebiet von 5 bis 6μ Ähnlichkeit mit der Absorption von Tetralin und Benzo-cyclononadien (S.48), dagegen starke Verschiedenheit vom Spektrum des Tetrahydro-perinaphthans (Abb. 2) (46)).

Aus der Lage der C-O-Valenzschwingung bei $9,75 \mu$ können keine Rückschlüsse auf den Typ des Alkohols gezogen werden, da H. H. ZEISS und M. TSUTSUI (47) zeigten, dass die Lage der C-O-Schwingung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen in hohem Masse von der Art und Anzahl benachbarter Verzweigungen und ungesättigter Gruppen abhängig ist.

Der Alkohol wurde mit Chromsäure/Pyridin zur Carbonylverbindung oxydiert und diese über das Semicarbazon vom Schmp. $195,5 - 196,5^{\circ}$ gereinigt. Wie das UV-Spektrum des Oxydationsprodukts und seines tiefgelben 2,4-Dinitro-phenylhydrazons vom Schmp. $188 - 190^{\circ}$ zeigte, besteht keine Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und dem aromatischen Kern (Abb. 1, 4).

Nach L. A. JONES, J. C. HOLMES und R. B. SELIGMAN (48) eignen sich die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen durch die verschiedene Lage der NH-Schwingung im I. R. -Spektrum. Zur Prüfung dieser Methode wurden auch einige andere Dinitro-phenylhydrazone vermessen.

	NH-Bande (cm^{-1})
a) Ketone	
α -Hydrindon	3280
α -Tetralon	3280
Benzo-cyclooctenon-(4)	3280
b) Aldehyde	
α -Tetralyl-aldehyd	3260
Benzo-cycloheptenyl-aldehyd	3260
c) Unbekannte Carbonylverb.	3280

Damit war die Bildung eines sekundären Alkohols bei der Formolyse bewiesen.

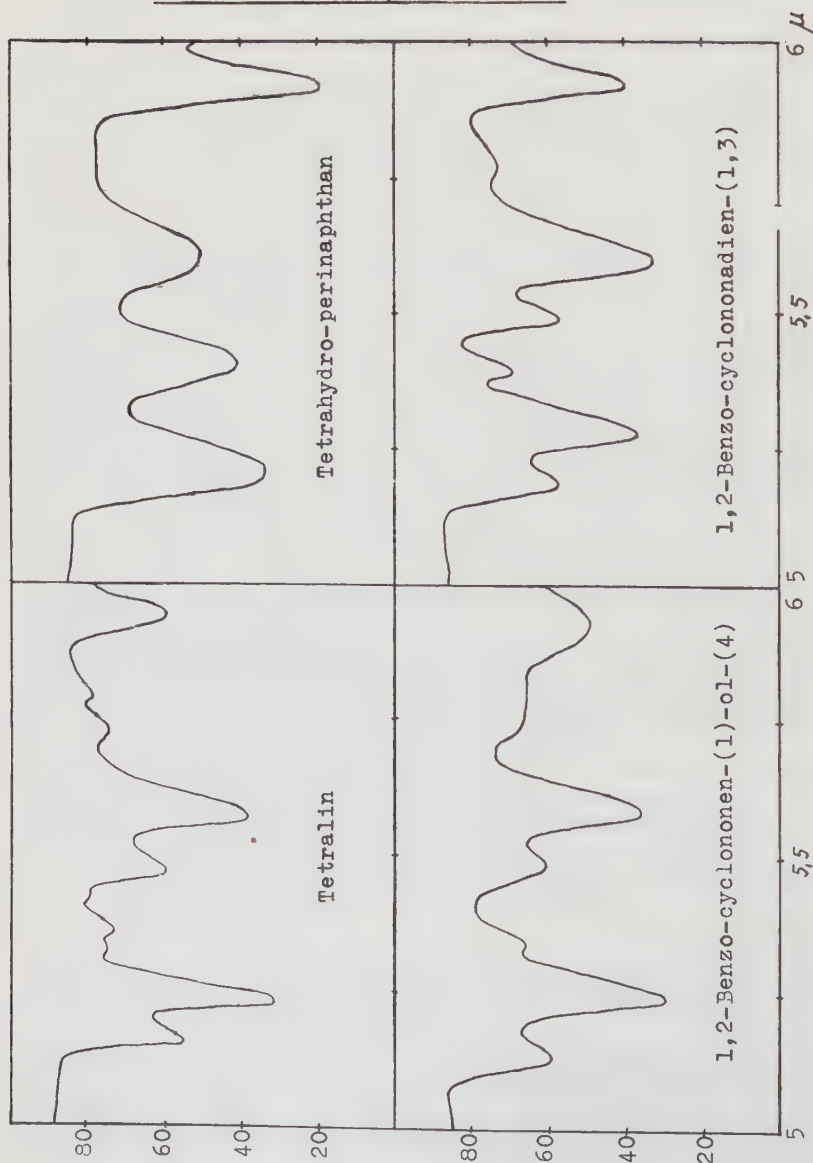
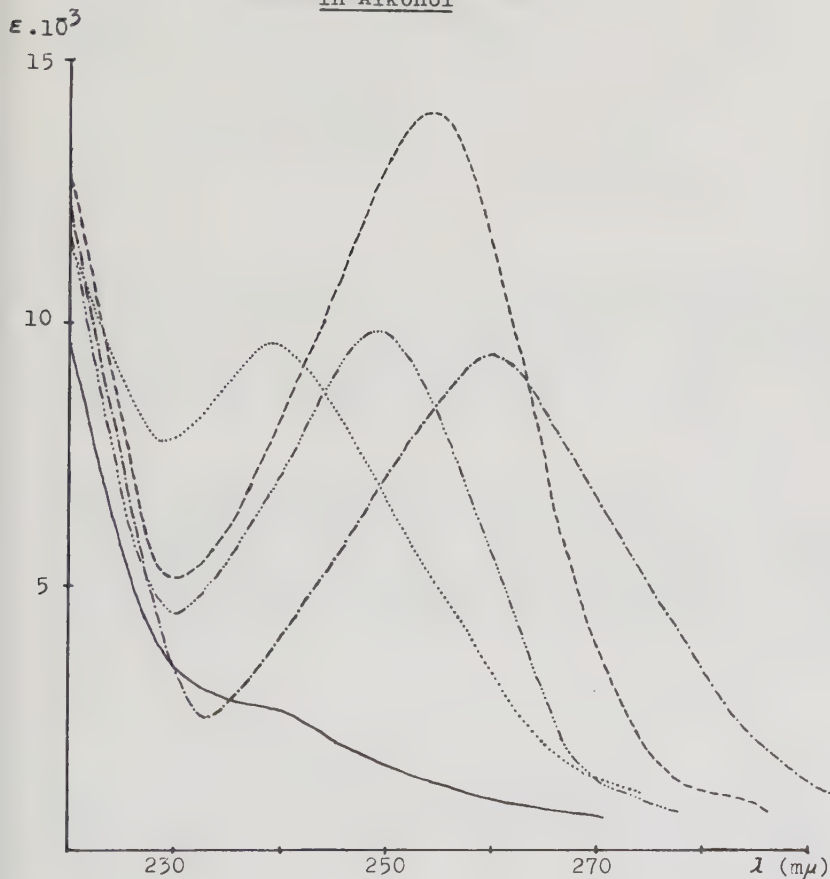
Abbildung 2Verschieden substituierte Benzolderivateim Bereich von 5 - 6 μ Schichtdicke = 0,1 mm (Film)

Abbildung 3

17

UV-Spektren der 1,2-Benzo-cycladiene-(1,3) in Alkohol



	λ max.	ϵ max.
----- Inden	249 +	9860 +
-.-.-.- 1,2-Dialin	260 +	9450 +
..... 1,2-Benzo-cycloheptadien	254 +	14000 +
———— 1,2-Benzo-cyclooctadien	239 +	9600 +
———— 1,2-Benzo-cyclononadien	---	---

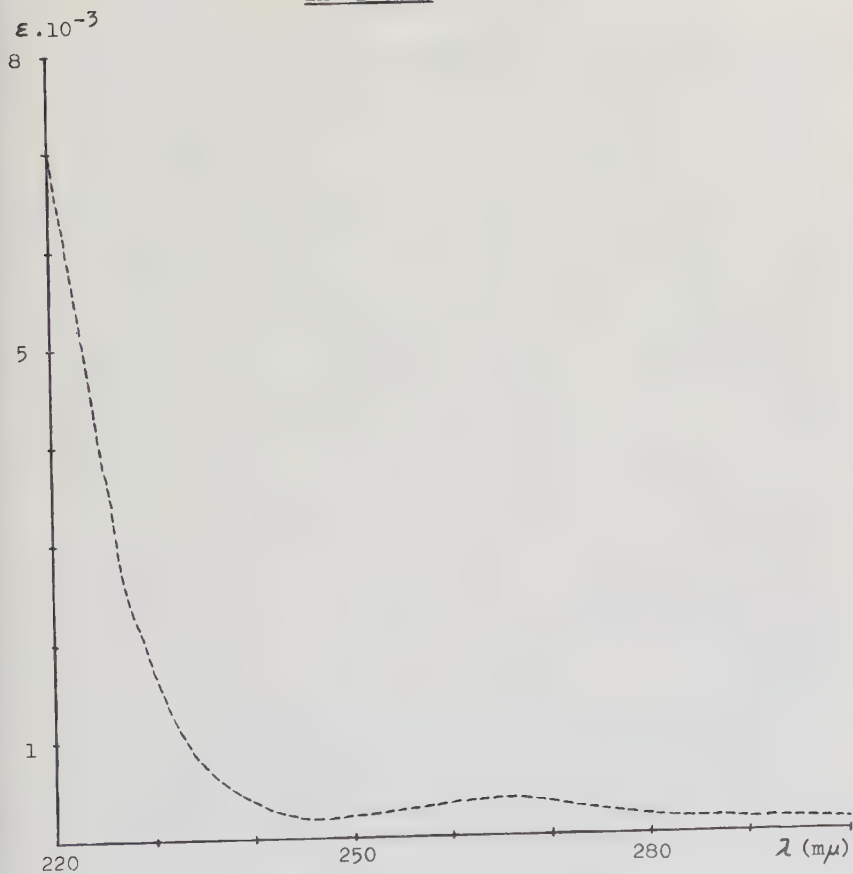
+) Werte nach E.MERGENTHALER, Dissertation München 1953

Die oxydative Spaltung des Alkohols gelang mit Hilfe der Methode von W.S. JOHNSON, B. BANNISTER und R. PAPPO (49) durch Kondensation des Ketons mit Furfurol und anschliessender Oxydation des Kondensationsprodukts mit KMnO_4 /Aceton. Es zeigte sich, dass bei der Kondensation mit überschüssigem Furfurol und anschliessender Oxydation δ -(o-Carboxy-phenyl)-valeriansäure gebildet wurde, während das Produkt der Kondensation mit der äquivalenten Menge Furfurol nach der Oxydation ε -(o-Carboxy-phenyl)-capronsäure vom Schmp. $92 - 93^\circ$ ergab. Die Substanz zeigte keine Schmp.-Depression mit einem authentischen Präparat (12). Die Dicarbonsäure wurde auch als S-Benzyl-thiuroniumsalz vom Schmp. $152 - 153^\circ$ identifiziert.

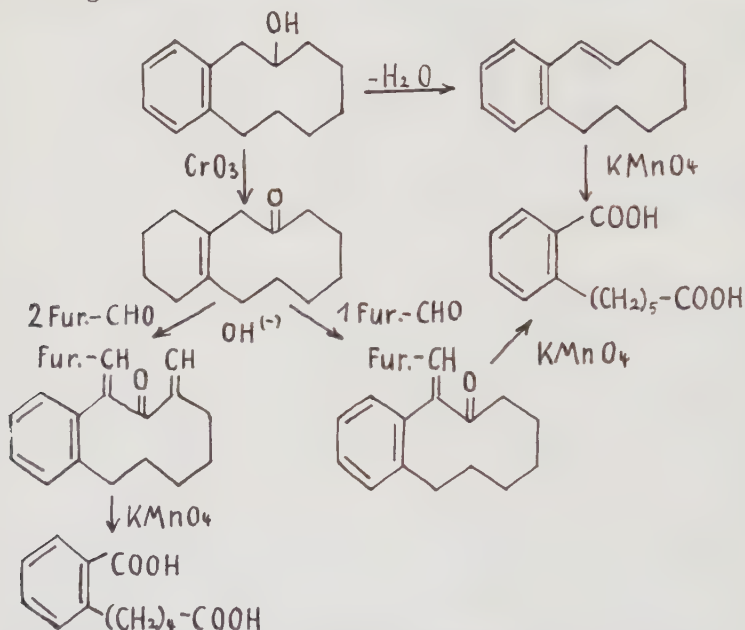
Schliesslich gelang es auch, aus dem oben erwähnten Oxydationsprodukt des Olefins die ε -(o-Carboxy-phenyl)-capronsäure als kristallisiertes S-Benzyl-thiuroniumsalz abzuschneiden und durch Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authentischen Präparat zu identifizieren. Damit war die Konstitution des Olefins als 1,2-Benzo-cyclononadien-(1,3) bewiesen. Ob bei der Wasserabspaltung noch eine geringe Menge von 1,2-Benzo-cyclononadien-(1,4) gebildet wurde, wurde nicht untersucht.

Das UV-Spektrum des Olefins ist in Abb. 3 wiedergegeben. Wie erwartet, ist die Konjugation zwischen der Olefinbindung und dem aromatischen Kern wegen der starken Verdrehung der Ringebenen nahezu aufgehoben (fehlendes Absorptionsmaximum zwischen 230 und $260 \text{ m}\mu$). Auch in der Reihe der Tetralino-cycladiene wird eine ähnliche Konjugationsschwächung in Abhängigkeit von der Ringgrösse beobachtet (41).

UV-Spektrum von
1,2-Benzo-cyclononen-(1)-on-(4)
in Alkohol



Die Konstitutionsaufklärung findet sich im folgenden Reaktionsschema zusammengefasst:



γ) Die Formolyse von 1,2-Benzocyclononen-(1)-yl-(4)-tosylat.

Die Formolyse von Benzo-cyclononenyl-(4)-tosylat führte in 24 Std. bei 20° ohne Zusatz von Formiat überraschenderweise nicht zu Tetrahydro-perinaphthan, sondern zu einem Gemisch von 82% Benzo-cyclononenol-(4) und einer geringen Menge Benzo-cyclononadien. Analog ergab die Reaktion unter Zusatz von 1 Äquivalent Natrium-Formiat 90% Benzo-cyclononenol-(4) neben etwas Benzo-cyclononadien.

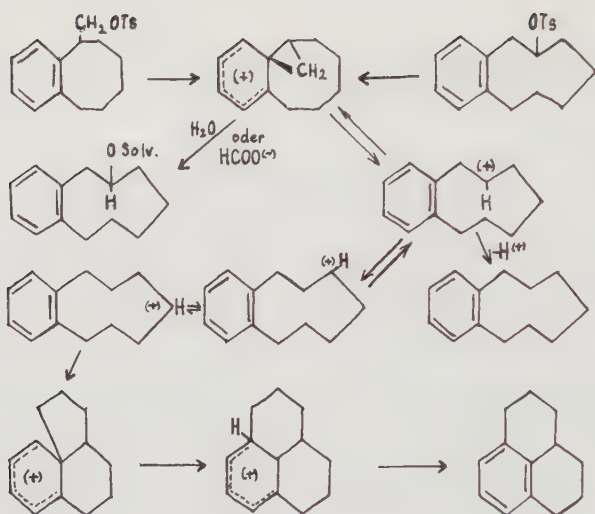
Wurde dagegen die Formolyse wie die des 1,2-Benzocyclooctenyl-(3)-methyl-tosylats (S. 40) bei 65° durchgeführt (Reaktionsdauer 2 Std.), so entstand ein Gemisch von Benzo-cyclononenol-(4) und Tetrahydro-perinaphthan neben einer geringen Menge Benzo-cyclononadien. Benzo-cyclononenol-(4) geht, wie ein weiterer Versuch zeigte, in Ameisensäure bei Gegenwart von 1 Äquivalent p-Toluolsulfonsäure bei 65° im Laufe von 50 Std. vollständig in Tetrahydro-perinaphthan über. Das Formolysenprodukt aus Benzo-cyclononenyl-(4)-tosylat stimmt also mit dem Produkt aus Benzo-cyclooctenylmethyl-tosylat überein, wenn die Reaktion unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wird.

Die Ergebnisse der quantitativen I.R. -Analysen der genannten Reaktionen sind in Tab. 5 und 6 aufgeführt.

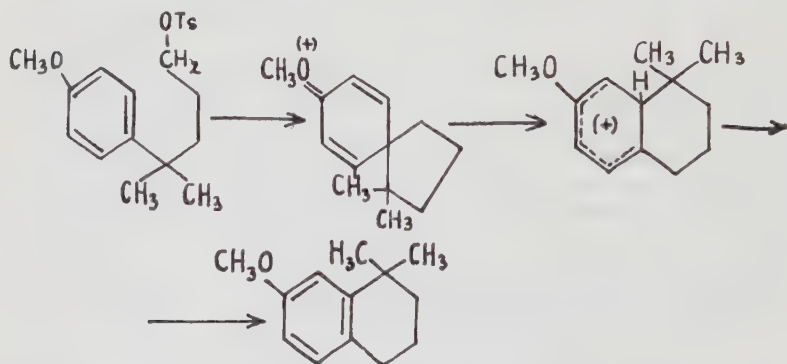
δ) Chemismus.

Wie hat man sich die Bildung von Tetrahydro-perinaphthan bzw. Benzo-cyclononenol-(4) bei der Formolyse vorzustellen ?

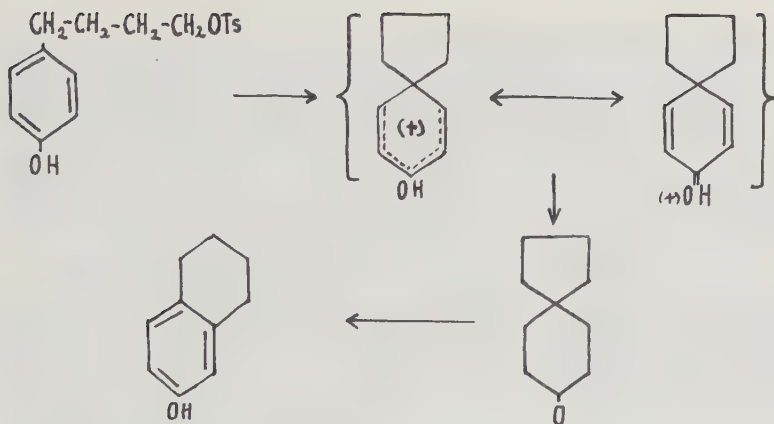
Mittlere Ringe zeichnen sich durch hohe konformative Spannung sowie Pressung der van der Waals-Radien aus. Die Folge ist eine ausgeprägte Abneigung zur Erhöhung der Koordinationszahl eines Ringgliedes (50, 51). Diese Spannung erreicht ein Maximum im zehngliedrigen Ring, besitzt aber schon im achthgliedrigen Ring ein beachtliches Ausmass. Man darf daher annehmen, dass das hier wie in der ganzen homologen Reihe bei der Ionisation gebildete Phenonium-ion nicht mehr so rasch mit dem Solvens reagiert; schliesst die Öffnung des dreigliedrigen Phenoniumringes doch die Aufnahme eines weiteren Liganden an einem Ringglied ein! Solange die Lösung ausreichend nucleophile Agentien enthält, etwa Formiat-Anion oder Wasser, kommt es zur normalen Solvolyse des Phenonium-ions unter Bildung des 1,2-Benzo-cyclononenols-(4) bzw. seines Formiats. In der sehr schwach nucleophilen Ameisensäure dagegen wird sich die grössere Lebensdauer des sich vom achthgliedrigen Ring ableitenden Phenonium-ions in einer Gleichgewichtseinstellung mit dem sekundären klassischen Carbonium-ion äussern. Die geringfügige Winkeldeformation des Phenonium-ions ("überdrehte Schraube" von S.14) trägt dabei zur Verminderung des Energieunterschiedes gegenüber dem 1,2-Benzo-cyclononenyl-(4)-carbonium-ion bei. Mit der weiteren Annäherung an die Ringgrösse maximaler Pitzer- und van der Waals-Spannung ist aber im Carbonium-ion mit neungliedrigem Ring die Neigung zur Aufnahme der Ameisensäure auch nicht gestiegen. Dagegen unterliegen die für Carbonium-ionen charakteristischen intramolekularen Umlagerungen keiner Hemmung. Zwei reversible Hydridverschiebungen könnten nun über das 5- zum 6-Carbonium-ion der 1,2-Benzo-cyclononen-(1)-Reihe führen. Diesem neuen Ion bietet sich die Möglichkeit einer δ -Participation des aromatischen Kerns. Die anschliessende Umlagerung, die den fünf- zum sechsgliedrigen Ring erweitert sowie die abschliessende Protonenabgabe zum Tetrahydro-perinaphthan würde dann über ausreichende Analogien verfügen.



S. WINSTEIN und Mitarb. (52) konnten zeigen, dass die δ -Hilfeleistung methoxyl-substituierter aromatischer Kerne bei der Ionisation zunächst zu einem Spiran-Kation mit fünfgliedrigem Ring führt; dieser erleidet zunächst eine Umlagerung unter Abwandern eines Alkylrestes in die benachbarte o-Stellung des aromatischen Kerns, um sich darauf zum methoxy-substituierten Tetralin unter Protonenabstossung zu stabilisieren.



S. WINSTEIN und R. BAIRD (53) vermochten diesen Reaktionsablauf zu erhärten mit der Isolierung eines Spiro-chinomethans als Zwischenstufe der Umwandlung des δ -(p-Oxy-phenyl)-butyl-tosylats in 2-Hydroxy-5, 6, 7, 8-tetrahydro-naphthalin.



Bezeichnend ist, dass die amerikanischen Autoren keine Beteiligung von β -Phenyl an der Ionisation zu konstatieren vermochten. Erst mit dem basischen Anisyl- oder Dimethoxy-phenyl-rest setzt die Wechselwirkung ein. Der Ringschluss zum verbrückten Ion ist hier mit dem Einfrieren der Rotation von 4 C-C-Bindungen verbunden. Im cyclischen 1,2-Benzo-cyclononenyl-(6)-carbonium-ion fällt dieses Handicap einer ungünstigen Entropiebilanz wieder weg; das Modell verrät gar eine günstige räumliche Beziehung für den transannularen Ringschluss.

Selbstverständlich kann das Schema von S.51/52 modifiziert werden. Insbesondere möchte ich mich nicht auf das Auftreten des 4- und 5-Carbonium-ions der 1,2-Benzo-cyclononen-(1)-Reihe festlegen. Die Möglichkeit einer 1,3-Hydridverschiebung im mittleren Ring sei offen gelassen.

Das postulierte Spiransystem mit 5- und 6-gliedrigem Ring scheint bei mittleren Ringverbindungen dieser Art im 9-gliedrigen Ring aus Spannungsgründen erstmalig möglich zu sein. Das Benzo-cyclooctenyl-(5)-tosylat, das prinzipiell auch zu einer Stabilisierung in einem mit zwei Methylengruppen verbrückten 5-Ring-Spiran befähigt sein könnte, zeigt, wie ein Blick auf Tab. 3 beweist, keine kinetisch eindeutige Erleichterung der Ionisation.

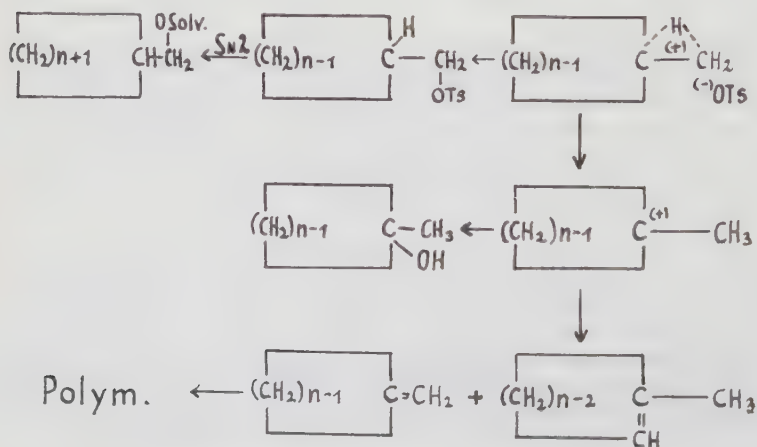
Für das Auftreten nur eines einzigen Olefins, nämlich des 1,2-Benzo-cyclonona-1,3-diens, haben wir keine einleuchtende Erklärung, zumal die Konjugationsbeziehung zwischen Doppelbindung und Benzolkern durch die Mittlere-Ring-Torsion so stark geschwächt ist. Das einzige Reinheitskriterium bildet allerdings die Übereinstimmung der I.R.-Spektren der Präparate verschiedener Provenienz. Dass die Borsäuredehydratisierung des 1,2-Benzo-cyclononenols-(4) bei 200° auch nur das 1,3-Dien liefert (S.48) ist bemerkenswert.

4. Cycloalkyl-methyl-tosylate

Der Vorrang der Phenonium-Participation vor einer anderen Nachbargruppenbeteiligung sollte aus einem Vergleich mit der Solvolyse von Tosylaten benzolkern-freier Alkohole klar ersichtlich sein. Es wurde daher die Formolyse von Cyclohexyl-methyl-tosylat und Cyclooctyl-methyl-tosylat untersucht. In diesen Fällen war, dem ungünstigeren Energieprofil entsprechend, eine geringere Isomerisierung des Kohlenstoffgerüsts zum nächsthöheren Ring zu erwarten.

Wie die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zeigt (Tab. 8), wird eine den Solvolysen der Benzo-cyclenyl-methyl-tosylate entsprechende quantitative Umlagerung auch nicht annähernd realisiert. Im Falle des Cyclohexyl-methyl-tosylats lag die Menge des unter Ringerweiterung gebildeten Cycloheptanols unter 6%; bei der Formolyse von Cyclooctyl-methyl-tosylat konnten 15 bzw. 10% Cyclononanol gefunden werden. Die ungünstige Lage der I.R.-Banden der ringerweiterten Carbinole schliesst einen grösseren Fehler als üblich ein.

Eine beachtliche Rolle im Reaktionsablauf spielt dagegen die Isomerisierung zum tert. Carbinol, das im Falle der Formolyse von Cyclohexyl-methyl-tosylat gefasst werden konnte. 1-Methyl-cyclooctanol-(1) ist jedoch so instabil, dass es im Laufe der Formolyse und der Aufarbeitung vollständig in das Olefin übergeht. Wie auch das Ergebnis der kinetischen Messung zeigt, kann man annehmen, dass bei der Formolyse die Beteiligung der benachbarten C-H-Gruppe am Reaktionsablauf in Konkurrenz tritt mit der klassischen S_N2 -Reaktion. Diese H-Participation kann durch Zusatz steigender Menge Alkali zugunsten der S_N2 -Reaktion zurückgedrängt werden (vgl. auch Hydrolyse).



Das als Nebenprodukt stets auftretende braune Harz geht möglicherweise auf die säurekatalysierte Polymerisation des recht instabilen Methylen-cycloalkans zurück. Das Methyl-cycloalkan neigt unter den Reaktionsbedingungen nicht zur Polymerisation.

Tabelle 8

Formolyse der Cycloalkyl-methyl-tosylate

Substanz	Zusatz Na-For- miat in Äquival.	Temp. °C	Redak- tions- dauer (Std.)	Ausb. in %	Zusammensetzung der flüchtigen Produkte der Alkohol- bzw. Olefinfraktion in %
 CH_2OTs	1	70	40	18	41 Cyclohexyl-methanol
				26	58 Methyl-cyclohexanol
				15	Olefin
	5			25	57 Cyclohexyl-methanol
				19	42 Methyl-cyclohexanol
 CH_2OTs	1	70	30	20	Olefin
				34	85 Cyclooctyl-methanol
				ca. 6	15 Cyclononanol
				37	88 Methyl-cycloocten
				ca. 5	12 Cyclononen (cis)
				40	90 Cyclooctyl-methanol
	5			ca. 4	10 Cyclononanol
				39	84 Methyl-cycloocten
				ca. 7	15 Cyclononen

III. Die Geschwindigkeit der Formolyse ⁺

1. Methode und Messwerte.

Die Formolyse der Tosylate wurde in reiner Ameisensäure (Merck) mit der Dichte $d_{\text{kor.}} = 1,2176$ vorgenommen, was einem Gehalt von 97,5% (41) entspricht. Die Verwendung vollkommen wasserfreier Ameisensäure erwies sich wegen ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften als nicht zweckmässig.

Die Verfolgung des Reaktionsablaufes geschah in der von E. RAUENBUSCH (12) angegebenen Weise mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung.

Diese Methode besitzt gegenüber der acidimetrischen von S. WINSTEIN (1-5) den Vorteil einer einfacheren Messung; jedoch ist es nötig, vor Beginn der Serie empirische Eichkurven von definierten Lösungen wasserfreier p-Toluol-sulfonsäure in Ameisensäure für den ganzen in Betracht kommenden Temperaturbereich aufzunehmen. Ausserdem ist die Leitfähigkeitsmessung in hohem Masse anfällig gegenüber Wasserspuren, was sich besonders bei Messungen oberhalb 65° wegen einer allerdings noch sehr geringfügigen Zersetzung der Ameisensäure nachteilig auswirkt (vgl. WINSTEIN (2)).

Für die Messungen wurde stets ein und dieselbe Charge von 97,5%-iger Ameisensäure verwendet; winzige Wasseraufnahmen bei der Handhabung wirken sich hier auf die Leitfähigkeit weniger stark aus als bei 100%iger Säure.

Sämtliche Daten der Tab. 9 - 11 beziehen sich auf die Formolyse ohne Basenzusatz.

Tabelle 9

1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(4)-tosylate

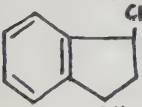
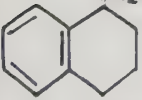
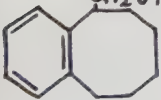
Substanz	Temp. (°C)	$k_1 \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	$k_{rel.}$ bei 35°C	E_A (kcal.)	$\log A^{++} \Delta S^{\dagger}$
	15,00	11,9				
	25,00	45,1	151,5	0,07	22,3 _{+0,3}	13,4 + 2,7
	35,00	151,5				
	6,00	55,6				
	15,00	193	2260	≡ 1	21,8 _{+0,3}	14,0 + 5,5
	25,00	684				
	6,00	24,8				
	15,00	79,2	735	0,325	19,8 _{+0,3}	12,0 - 3,6
	25,00	246				

+) Frau W. Jira und Herrn P. Laur danke ich für ihre Mithilfe bei den kinetischen Messungen.

++) Dimension von A: (sec⁻¹).

Tabelle 10

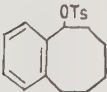
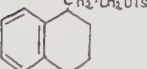
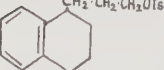
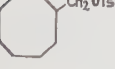
1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methyl-tsoylate

Substanz	Temp. (°C)	$k_1 \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	$k_{rel.}$ bei 35°C	E_A (kcal.)	log A ⁺	$\Delta S^\ddagger$
 <chem>CC1(C)OC(=O)c2ccccc2C1</chem>	45,00	7,34					
	55,00	20,3	2,59 ± 1	20,9 _{+0,3}	10,2	-12,1	
	65,00	52,1					
 <chem>CC1(C)OC(=O)c2ccccc2C1</chem>	45,00	21,5					
	55,00	61,7	7,17 2,77	21,9 _{+0,3}	11,5	-6,0	
	65,00	170					
 <chem>CC1(C)OC(=O)c2ccccc2C1</chem>	45,00	6,14					
	55,00	18,85	1,52 0,59	23,0 _{+0,3}	11,65	-5,3	
	64,95	53,0					
 <chem>CC1(C)OC(=O)c2ccccc2C1</chem>	55,00	2,08					
	60,00	3,77	0,22 0,085	23,2 _{+0,4}	10,9	-8,7	
	64,95	6,34					

+) Dimension von A: (sec⁻¹).

Tabelle 11

Formolyse einiger weiterer Tosylate

Substanz	Temp. (°C)	$k_1 \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^5$ (sec ⁻¹) bei 35°C	E A (kcal)	log A	$\Delta S^\ddagger$
	6,00 15,00 25,00	25,2 93,5 378	1375	23,6 _{+0,4}	14,9	+ 9,4
	65,00	0,398				
	65,00	0,138				
	65,00	0,758				
	65,00	8,33				

2. Diskussion der Ergebnissea) 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(4)-tosylate

Bei der kinetischen Untersuchung der Formolyse der Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate wurde als entscheidender Faktor für die Geschwindigkeitszunahme vom sechs- zum achtgliedrigen Ring die Abnahme der Ringspannung des ortho-verbrückten Phenonium-ions ermittelt (siehe S. 14). Das nun bereitete 1, 2-Benzo-cyclononenol-(4) fügt sich mit der Geschwindigkeit seiner Tosylat-Solvolyse recht gut der Modellvoraussage. Die fünf Methylengruppen der o-o'-Polymethylenbrücke des hier gebildeten Phenonium-ions drehen den dreigliedrigen Ring laut Modell etwas aus seiner zum Benzolkern senkrechten Ebene heraus. Nach Tabelle 9 geht die Formolysenkonstante bei 35°C beim Übergang vom acht- zum neungliedrigen Ring auf 1/3 zurück. Dieses nicht sonderlich starke Absinken glaube ich mit einem leichten Ansteigen des Energieniveaus des etwas deformierten Carbonium-ions deuten zu dürfen. Allerdings lehrt ein Blick auf die Arrhenius-Parameter,

dass die Ionisation des Vertreters mit neungliedrigem Ring bei kleinerer Aktivierungsenergie eine höhere Aktionskonstante aufweist. Auch wenn man von der Anfälligkeit dieser Daten gegenüber Versuchsfehlern absieht - mir fehlt es selbst an Vertrauen zu den Werten der Aktivierungsentropie -, möchte ich daraus keine Konsequenzen ziehen. Nur selten zeigt der "Gang" der Arrhenius-Parameter mit den vorausgesagten Änderungen der Aktivierungsenergie und -entropie einen eindeutigen Zusammenhang.

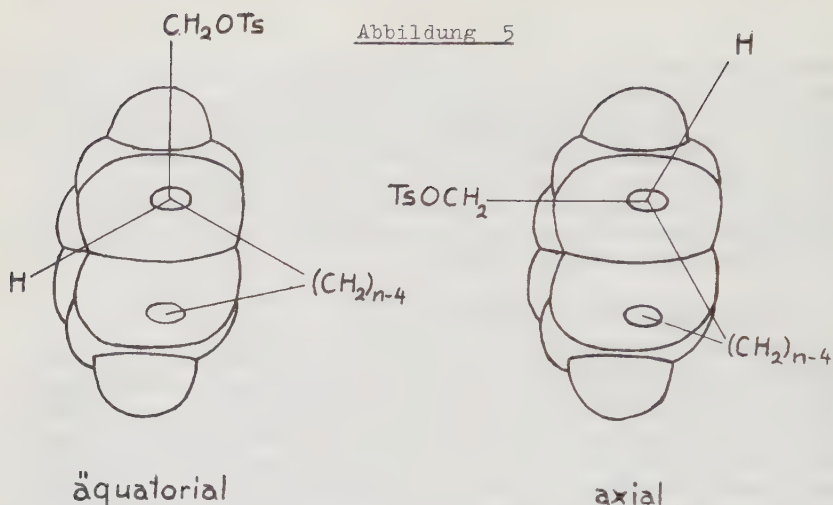
b) 1, 2-Benzo-cyclenyl-(3)-methyl-tosylate

Für die über das gleiche Phenonium-ion verlaufende Formolyse der Benzo-cyclenyl-methyl-tosylate wurde ein ähnlicher Geschwindigkeitsanstieg beim Übergang vom α -Indanyl-methyl-tosylat zum Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat erwartet. Die kinetische Verfolgung der Formolyse der primären Tosylate zeigte jedoch, dass die Formolysengeschwindigkeit von Benzo-cycloheptenyl-methyl-tosylat noch unter der von α -Indanyl-methyl-tosylat liegt. Die RG-Konstanten der Tabelle 10 passieren in ihrer Ringabhängigkeit ein Maximum beim α -Tetralyl-methyl-tosylat. Jedoch zeigt auch das 1, 2-Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat im Vergleich mit Äthyl-tosylat noch eine Beschleunigung um fast zwei Zehnerpotenzen, wenn man noch den negativen induktiven Effekt des aromatischen Kerns korrigiert.

Das Passieren eines Maximums der RG-Konstanten spricht für das Vorliegen zweier Einflüsse mit gegensinniger Ringabhängigkeit. Wenn die abnehmende Spannungsenergie des Phenonium-ions die Solvolyse mit zunehmender Ringgrösse fördert, welcher Natur ist der zweite entgegengerichtete Einfluss ?

Das Modell zeigt, dass es zwei Konformationen der Tosyloxy-methylgruppe am Ring gibt, die in Bezug auf die Tosyloxy-methylgruppe als äquatorial bzw. axial definiert werden (Abb. 5). Zur Ausbildung des Phenonium-zustandes kann es nur kommen, wenn die senkrechte Einstellung der Ebenen des aromatischen Kerns und der beiden aliphatischen C-Atome des Phenonium-Dreiringes bereits präformiert oder mindestens möglich ist (vgl. S. 11). Diese Bedingung wird nur von der axialen Konformation erfüllt.

Die Betrachtung am Kalottenmodell lehrt nun, dass die beiden oben definierten Konformationen keineswegs gleichberechtigt und unabhängig von der Ringgrösse realisierbar sind. Bei der Ermittlung der Vorzugskonformation hat man folgende Faktoren zu berücksichtigen: Pressung der Wirkungsradien, Pitzer-Spannung und Drehbarkeit der Tosyloxy-methylgruppe. Die letzterwähnte Drehbarkeit ist in der äquatorialen Konformation stets weniger gehindert als in der axialen; im zweiten Falle erfährt sie mit zunehmender Ringgrösse eine



steigende Einschränkung. Daneben ist die Pressung der Wirkungsradien der wesentliche Faktor. Der achtgliedrige Ring vermag die Tosyloxy-methylgruppe gar nicht mehr in der axialen Konformation unterzubringen, da die genannte Gruppe drastisch mit den benachbarten Methylengruppen kollidiert. Tab. 12 fasst das Ergebnis der Konformationsbetrachtung zusammen und berücksichtigt insbesondere noch die Möglichkeit der gegenseitigen Umwandlung der beiden Konformationen.

Tabelle 12

Ringgrösse des Benzo-cyclenyl-methyl-tosylats	Gegenseitige Umwandlung der beiden Konformationen	Drehbarkeit der Tosyloxy-methyl-gruppe		Pressung der Wirkungsradien	
		äqua-torial	axial	äqua-torial	axial
5	leicht	frei	frei	keine	keine
6	erschwert	frei	einge-schränkt	keine	gering
7	stark erschwert	einge-schränkt	aufgehoben	keine	verstärkt
8	am Modell nicht mögl.	aufgehoben	---	keine	+))

+) Pressung macht axiale Konformation am Modell unmöglich.

In diesem konformativen Phänomen dürfte der mit steigender Ringgrösse dominierende, hemmende Faktor liegen. Der gefundene Gang der RG-Konstanten entspricht dem Antagonismus der ringabhängig fördernden und hemmenden Kräfte. Der Konformationseffekt sollte sich auch auf Aktivierungsenergie und -entropie der zum Phenonium-ion führende Ionisation auswirken.

Wenn nur der oben beschriebene konformative Effekt für die Abweichungen in der Solvolysengeschwindigkeit der sekundären β -Tosylate und der primären verzweigten Vertreter verantwortlich ist, dann sollte das α -Indanyl-methyl-tosylat mit dem β -Tetralyl-tosylat vergleichbar sein; in diesem Ringgrössenbereich spielt der Effekt noch keine Rolle. Die relativen Geschwindigkeiten, mit denen α -Indanyl-methyl-tosylat und β -Tetralyl-tosylat der Ionisation unterliegen, verhalten sich bei 35° wie 1 : 10,8. Das kommt aber dem Verhältnis 1 : 9 nahe, mit dem nach S. WINSTEIN (5) die Tosylate des 2-Phenylpropanols-(1) und des 1-Phenylpropanols-(2) der Formolyse bei 25° unterliegen. Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, wird das Geschwindigkeitsverhältnis der jeweils zum gleichen Phenonium-ion führenden Ionisation des primären und sekundären Tosylats immer grösser; diese Zahlen spiegeln die zunehmende Erschwerung der Phenonium-bildung aus dem primären Tosylat durch den erwähnten Konformationseffekt wieder.

Tabelle 13

Substanz	$k_{\text{rel.}}$ bei 35° C
β - Tetralyl-tosylat	$\equiv 1$
α - Indanyl-methyl-tosylat	0,0925
Benzo-cycloheptenyl-(4)-tosylat	$\equiv 1$
α - Tetralyl-methyl-tosylat	0,0465
Benzo-cyclooctenyl-(4)-tosylat	$\equiv 1$
Benzo-cycloheptenyl-methyl-tosylat	0,000666
Benzo-cyclononenyl-(4)-tosylat	$\equiv 1$
Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat	0,00003

Warum vollzieht sich die Bildung ein und desselben Phenonium-ions aus dem primären und sekundären Tosylat auch dann nicht mit gleicher Geschwindigkeit, wenn konformative Effekte noch keine Rolle spielen? Die gemeinsame Zwischenstufe schliesst weder gleichen Energieinhalt der isomeren Tosylate noch die gleiche Form des Energieprofils der Ionisation gegen die Reaktionskoordinate ein. Im Übergangszustand ist das Phenonium-ion ja noch nicht vorhanden, sonder

nur soweit angenähert, dass es in der Folge unter Energiefreigabe fertig ausgebildet werden kann. Es ist daher zu erwarten, dass die normalen Unterschiede in der Solvolysen-Neigung primärer und sekundärer Tosylate durch die Beteiligung der benachbarten Phenylgruppe am Ionisationsakt zwar gedämpft, aber nicht völlig gelöscht werden. Der Übergangszustand der Formolyse des primären Tosylats hat immer noch etwas den Charakter des primären Carboniumions und vice versa.

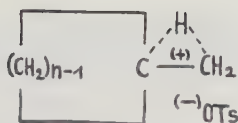
Nicht nur die präparative Untersuchung der Reaktionsprodukte, sondern auch die Kinetik weist auf die Bedeutung des Phenonium-ions bei der Formolyse des α -Tetralyl-methyl-tosylats hin, obwohl das hier gebildete Phenonium-ion noch stark unter Baeyer-Spannungen leidet. Die Formolysengeschwindigkeit von Äthyl-tosylat hat nach WINSTEIN und MARSHALL (3) bei 60° einen Wert von $4,3 \cdot 10^{-6}$ (sec^{-1}), verglichen mit $9 \cdot 10^{-4}$ (sec^{-1}) für α -Tetralyl-methyl-tosylat, was nach Berücksichtigung des negativen induktiven Effektes immerhin noch einen Unterschied von 3 Zehnerpotenzen ausmacht; dieser geht auf das Konto der Phenonium-Stabilisierung.

c) Cycloalkyl-methyl-tosylate

Eine gute Vergleichsmöglichkeit bietet die Gegenüberstellung der Formolysengeschwindigkeiten von Cyclohexyl-methyl-tosylat und α -Tetralyl-methyl-tosylat. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten sich bei 65° wie 1 : 232, was nach Berücksichtigung des negativen induktiven Effekts eine Beschleunigung um den Faktor 2300 im Falle des α -Tetralyl-methyl-tosylats ergibt. Die einer starken Behinderung unterliegende Formolyse von Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat ist nach Berücksichtigung des induktiven Effekts noch um den Faktor 7,5 gegenüber dem Cyclooctyl-methyl-tosylat beschleunigt.

Überraschenderweise ist die RG-Konstante der Formolyse des Cyclooctyl-methyl-tosylats bei 65° 11-mal grösser als die des Cyclohexyl-methyl-tosylats. Auch das Ergebnis der präparativen Formolyse steht nicht im Widerspruch zu der Annahme, dass die Ionisation der Cycloalkyl-methyl-tosylate durch eine CH-Participation erleichtert wird. Wie die Solvolysen-Geschwindigkeiten der 1-Methylcyclohexyl-chloride (39) und der Cyclohexyl-tosylate (12) zeigen, steigt die Tendenz zur Erniedrigung der Koordinationszahl wegen der Pressung der Wirkungsradien im Gebiet mittlerer Ringe mit steigender Ringgliederzahl. So verläuft die Formolyse von Cyclooctyl-tosylat bei 35° 7330-mal rascher als die von Cyclohexyl-tosylat.

Unter der Annahme einer CH-Participation tritt im Übergangszustand der Ionisation der Cycloalkyl-methyl-tosylate eine positive Teilladung auf das tert. Kohlenstoffatom des Ringes unter gleichzeitiger Hybrid-Wanderung:



Diese Hilfestellung der benachbarten CH-Gruppe sollte beim achtgliedrigen Ring wegen der stärkeren Tendenz zur Erniedrigung der Koordinationszahl begünstigt sein und eine Reaktionsbeschleunigung gegenüber der Sechsring-Verbindung verursachen. Des spekulativen Charakters dieser Annahme einer Hilfestellung von benachbartem CH bei der Ionisation bin ich mir bewusst. Existiert doch kein unzweideutiger Nachweis einer solchen Participation überhaupt (54) ! Der Rückschluss von den Reaktionsprodukten bedeutet hier nichts, da die Isomerisierung des primären zum energetisch günstigeren sekundären Carbonium-ion auch im Anschluss an die Ionisation stattfinden kann.

d) ω -(α -Tetralyl)-alkyl-tosylate

Auch der Vergleich der Formolysengeschwindigkeiten von α -Tetralyl-methyl-tosylat mit den längerkettigen verzweigten Tosylaten von α -Tetralyl-äthanol und α -Tetralyl-propanol lässt die Beschleunigung der Ionisation durch β -ständiges Aryl deutlich erkennen (Tabelle 14).

Tabelle 14

Substanz	$k_{\text{rel.}}$ bei 65°
α -Tetralyl-propyl-tosylat	$\equiv 1$
α -Tetralyl-äthyl-tosylat	2,9
α -Tetralyl-methyl-tosylat	1200

Nach Berücksichtigung des induktiven Effekts verläuft die Formolyse von α -Tetralyl-methyl-tosylat um den Faktor 10^4 schneller als die von α -Tetralyl-propyl-tosylat.

Eine Beteiligung des Benzolkerns an der Ionisation muss im Falle der längerkettigen α -Tetralyl-alkyl-tosylate aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeiten ausgeschlossen werden. Auch die Bildung des auf S. 51 u. 52 diskutierten o-verbrückten Fünfring-Spirans scheint aus Entropiegründen vom α -Tetralyl-propyl-tosylat aus nicht realisiert zu werden. Die in einem informatorischen Versuch durchgeführte präparative Formolyse von α -Tetralyl-propyl-tosylat liess keine Bildung von Tetrahydro-perinaphthan erkennen. Die Bildung des phenonium-homologen Spirans scheint also nur vom Neunring aus möglich zu sein; die notwendige Blockierung vieler Rotations-

und Schwingungsfreiheitsgrade verbietet im Falle des α -Tetralyl-propyl-tosylats die Substitution des Benzolkerns.

D. DIE PRODUKTE DER HYDROLYSE

DER TOSYLATE

Die Hydrolyse erfolgte in siedendem 70%igem Dioxan. Das Fortschreiten der Reaktion wurde bei den nicht gepufferten Solvolysen durch Titration des gesamten Kolbeninhalts mit 0,2 n NaOH in 60%igem Dioxan verfolgt.

Um die S_N2 -Reaktion allmählich mit der Ionisation in Konkurrenz treten zu lassen, wurden die Hydrolysen auch unter Zusatz steigender Mengen Alkali, nämlich 1 bzw. 5 Äquivalenten Natrium-Carbonat untersucht (vgl. Formolysen).

1. β -Tetralyl-tosylat

Für die Hydrolyse von β -Tetralyl-tosylat gilt das bereits auf S. 31 bei der Formolyse Gesagte. Erwartungsgemäss ist das Ausmass der Hydridverschiebung zum α -Tetralyl-ion in dem zur Kationsolvatation geneigteren und stärker nucleophilen Wasser geringer als in Ameisensäure. Die geringere Tendenz zur Hydridwanderung im alkalischen Medium ist im Falle der Hydrolyse noch deutlicher. Die Olefinpolymerisation konnte auch beim Arbeiten mit 5 Äquivalenten Na-Carbonat nicht ganz unterdrückt werden. Die Möglichkeit einer Polymerisation unter dem Einfluss von Luftsauerstoff kann, wenngleich nicht sonderlich wahrscheinlich, nicht ausgeschlossen werden.

2. α -Indanyl-methyl-tosylat

Das Auftreten von 1,4-Dialin im Reaktionsgemisch ist im Hinblick auf die bei der Formolyse diskutierte Alternative der Reaktionsmechanismen (S. 35) von Bedeutung. Das Fehlen des 1,4-Dialins bei der Formolyse dürfte somit auf dessen säurekatalysierte Isomerisierung zum 1,2-Dialin zurückzuführen sein. Ebenso wenig wie die Formolyse bot aber auch die Hydrolyse zum Auftreten des α -Tetralois Veranlassung.

Aus der Differenz des β -Tetralol-Gehalts gegen die I.R.-Bande der OH-Deformationsschwingung wurde das α -Indanyl-methanol als zweite Alkoholkomponente des Hydrolysenprodukts erschlossen. Die Zunahme dieses Anteils mit steigendem Na-Carbonat-Zusatz der Lösung ist mit einer konkurrierenden S_N2 -Hydrolyse des Tosylats vereinbar.

3. Bei der Hydrolyse von α -Tetralyl-methyl-tosylat erfolgte selbst bei Anwesenheit einer überschüssigen Menge NaOH noch eine weitgehende Umlagerung in das Siebenring-System (Tab. 15). Das daneben als Produkt einer S_N2 -Reaktion entstandene α -Tetralyl-methanol konnte zwar nicht direkt bestimmt werden; der qualitative Nachweis gelang jedoch in den Mutterlaugen des Reaktionsprodukts. Auch der fallende Gang der Rohschmelzpunkte (S.124) weist auf eine mit steigender Alkalität des Mediums zunehmende Bildung des primären verzweigten Alkohols hin.

4. Ob im Falle der Hydrolyse von Benzo-cycloheptenyl-methyl-tosylat der steigende Fehlbetrag an analytisch ermitteltem Benzo-cyclooctenol-(4) auf eine zunehmende Bildung von Benzo-cycloheptenyl-methanol zurückgeht, konnte nicht geklärt werden. Die Menge des eventuell gebildeten verzweigten Alkohols lag in jedem Falle noch unter der Grenze der Nachweisbarkeit. Auch andere Fremdbanden wurden im Spektrum des Reaktionsgemisches nicht beobachtet. Eine Anreicherung wie im Falle der Hydrolyse von α -Tetralyl-methyl-tosylat war hier nicht möglich, da sowohl Benzo-cycloheptenyl-methanol als auch Benzo-cyclooctenol-(4) flüssig sind.

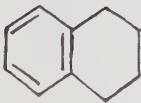
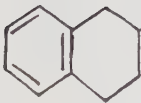
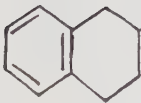
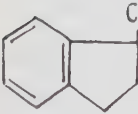
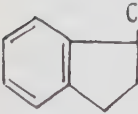
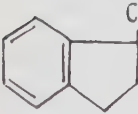
5. Für die Hydrolyse von Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat gilt im Wesentlichen das auf S.51 bei der Formolyse Gesagte. Der stärkere nucleophile Charakter des Wassers hat bei der Hydrolyse zur Folge, dass auch aus der nicht gepufferten Solvolysenlösung Benzo-cyclononenol-(4) isoliert werden konnte. Mit steigender Alkalität des Mediums tritt die Eliminierung hinter der Substitution etwas zurück.

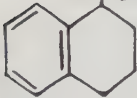
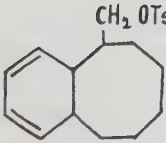
Ein Hinweis auf eine nach dem S_N2 -Chemismus unter Bildung von Benzo-cyclooctenyl-methanol verlaufende Reaktion wurde nicht gefunden. Merkwürdigerweise bestehen Anzeichen dafür, dass die Geschwindigkeit der Reaktion mit steigender Alkalität zurückgeht, da aus den gepufferten Hydrolysen eine zunehmende Menge an eingesetztem Tosylat zurückgewonnen werden konnte. Eine quantitative Untersuchung dieser Erscheinung wurde jedoch nicht vorgenommen.

Die weitere Umsetzung des Benzo-cyclononenols-(4) zu Tetrahydroperinaphthan scheint im wässrigen Medium unter den Reaktionsbedingungen nicht stattzufinden.

Tabelle 15

Hydrolyse der Tosylate

Substanz	Zusatz Na-Car- bonat in Äquival.	$k \cdot 10^5$ (sec^{-1}) ⁺	Ausb. in % d. Th.	Zusammensetzung des flüchtigen Produkts in %	
	0	55	26	36	β -Tetralol
			24	34	1,2-Dialin
			15	21	1,4-Dialin
			7	10	α -Tetralol
	1		19	24	β -Tetralol
			34	44	1,2-Dialin
			23	30	1,4-Dialin
				< 5	α -Tetralol
	5		23	28	β -Tetralol
			35	42	1,2-Dialin
			21	25	1,4-Dialin
				< 5	α -Tetralol
	0	3,0	39	49	β -Tetralol
			19	24	1,2-Dialin
			12	15	1,4-Dialin
			9	12	α -Indanyl-methanol
	1		49	57	β -Tetralol
			15	18	1,2-Dialin
			10	11	1,4-Dialin
			13	15	α -Indanyl-methanol
	5		49	55	β -Tetralol
			14	15	1,2-Dialin
			11	12	1,4-Dialin
			16	18	α -Indanyl-methanol

Substanz	Zusatz Na-Car-bonat in Äquival.	k. 10 ⁵ (sec ⁻¹) ⁺	Ausb. in % d. Th.	Zusammensetzung des flüchtigen Produkts in %
	0	6, 7	76 9	89 Benzo-cycloheptenol-(4) (11 α-Tetralyl-methanol) ⁺⁺
	1		74 14	84 Benzo-cycloheptenol-(4) (16 α-Tetralyl-methanol) ⁺⁺
	5		74 17	81 Benzo-cycloheptenol-(4) (19 α-Tetralyl-methanol) ⁺⁺
	überschüss. NaOH		68 24	74 Benzo-cycloheptenol-(4) (26 α-Tetralyl-methanol) ⁺⁺
	0	2, 5	90	97 Benzo-cyclooctenol-(4)
	1		79 14	85 Benzo-cyclooctenol-(4) (15 Benzo-cycloheptenyl-methanol) ^o
	5		72 22	76 Benzo-cyclooctenol-(4) (24 Benzo-cycloheptenyl-methanol) ^o
	0	0, 4	76 ^{oo} 16 ^{oo}	83 Benzo-cyclononenol-(4) 17 Benzo-cyclononadien
	1		73 ^{oo} 8 ^{oo}	91 Benzo-cyclononenol-(4) 10 Benzo-cyclononadien
	5		57 ^{oo} 3 ^{oo}	95 Benzo-cyclononenol-(4) 5 Benzo-cyclononadien
	0	0, 4	63 32	100 Cyclohexyl-methanol Olefin

+) Ungefährer Wert in siedendem 70%igem Dioxan.

++) Qualitativ nachgewiesen; quantitative Bestimmung aus der Differenz gegen 100% im flüchtigen Produkt.

o) Die Anwesenheit wird aus Analogiegründen angenommen; quantitative Bestimmung aus der Differenz gegen 100%

oo) Ausbeuteverminderung durch unvollständigen Umsatz.

6. Die ausschliesslich nach dem S_N2 -Mechanismus verlaufende Hydrolyse von Cyclohexyl-methyl-tosylat führt unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts zu Cyclohexyl-methanol. Hinweise auf die Bildung von Cycloheptanol wurden nicht gefunden. Eine Isomerung zum tert. Carbinol findet in diesem Falle wegen des im Vergleich zu Ameisensäure stärkeren nucleophilen Charakters des Lösungsmittels nicht statt. Wenngleich auch mit einem teilweisen Übergang des tert. Carbinols ins Olefin bei den Reaktionsbedingungen gerechnet werden muss (saures Medium), so hätte ein Teil des Methyl-cyclohexanols doch gefunden werden müssen (Grenze der Nachweisbarkeit: 1%). Das Olefin scheint also im Laufe der Reaktion direkt aus dem Carboniumion und nicht auf dem Wege über den tert. Alkohol entstanden zu sein.

E. DER STRUKTURBEWEIS FÜR 1, 2-BENZO-

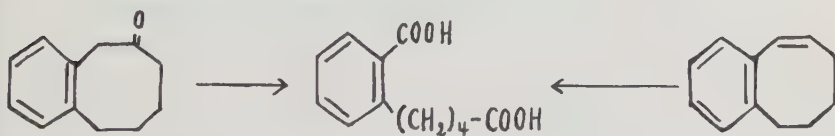
CYCLOOCTEN-(1)-ON-(4)

Benzo-cyclooctenon-(4), das Achtringketon der β -Reihe und der zugehörige Alkohol waren von E. RAUENBUSCH (12) aus Benzo-cyclooctadien-oxyd durch Einwirkung von Magnesium-bromid-ätherat bzw. Lithium-Aluminiumhydrid erstmalig dargestellt worden (55, 56, 57).

Die engen Beziehungen zwischen dem durch Epoxyd-Isomerisierung erhaltenen Keton und dem durch Reduktion des Epoxyds gewonnenen Alkohol bewies RAUENBUSCH durch gegenseitige Überführung, d.h. durch Reduktion des Ketons zum Alkohol und durch Oxydation des Alkohols zum Keton.

Da jedoch die Mesomerie des Benzyl-carbonium-ions im Achtring stark abgeschwächt ist (8-10) und, wie die Solvolyse der Tosylate zeigt, bereits von der Phenonium-stabilisierung des β -Carboniumions übertroffen wird, erschien es ratsam, die Stellung der Ketongruppe im Ring noch zusätzlich durch oxydative Ringspaltung festzulegen. Dass dieser Verdacht einer Störung der Epoxyd-Reaktionen bei mittleren Ringen nicht abwegig ist, beweist die anomale Epoxyd-Reduktion beim acht- und neungliedrigen Ring der 1, 2-Tetralino-cycloen-(1)-Reihe (41).

Bei Testversuchen mit β -Tetralon erwies sich Chromsäure in verd. Schwefelsäure (58) als geeignetes Oxydationsmittel zur Ringspaltung. Die Oxydation von Benzo-cyclooctenon-(4) ergab, allerdings nur zu 9,5% d. Th., die o-Carboxy-phenyl-valeriansäure, die mit dem Produkt der Oxydation von Benzo-cyclooctadien-(1,3) (12)) mit Kaliumpermanganat in Aceton identisch war.



Bei Anwendung einer kürzeren Reaktionsdauer konnte ferner Benzo-cyclooctenol-(4) in der gleichen Weise in einer Ausbeute von 65% d. Th. zu o-Carboxy-phenyl-valeriansäure gespalten werden.

Damit war die Konstitution von Benzo-cyclooctenon-(4) und Benzo-cyclooctenol-(4) und ihre Zugehörigkeit zur β -Reihe endgültig bewiesen.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. ANALYTISCHE METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG

DER SOLVOLYSENPRODUKTE

I. Vergebliche Versuche zur chromatographischen Trennung von 1,2-Benzo-cyclen-(1)-olen über gefärbte funktionelle Abkömmlinge.

1. Azobenzol-p-carbonsäure-ester (Azoate)

Gleiche Teile der Azoate von Benzo-cyclooctenol-(3) (S.72), Benzo-cyclooctenol-(4) (S.78) und Benzo-cycloheptenyl-methanol (S. 87) (Standardmethode der Azoatdarstellung S.75) wurden gründlich miteinander verrieben. Zur chromatographischen Trennung wurden jeweils 3 mg des Gemisches in einem Lösungsmittel gelöst und auf die Säule gegeben (20 x 1 cm). Das Adsorbens war stets mit demselben Lösungsmittel in die Säule eingeschlämmt worden, in dem auch das Azoatgemisch gelöst wurde.

Verwendete Adsorbentien: Aluminiumoxyd (Woelm, alkalifrei, annähernd neutral, Aktiv. Stufe 1), Aluminiumoxyd (Woelm, sauer), Aluminiumoxyd (Woelm, basisch), Silicagel.

Während sich an neutralem und saurem Aluminiumoxyd die Azoatzonen scharf ausbildeten, verteilte sich die rote Zone des Azoatgemisches an basischem Aluminiumoxyd und an Silicagel kontinuierlich über die Säule. An basischem Aluminiumoxyd war ausserdem eine allmähliche Gelbfärbung der anfangs roten Zone zu beobachten, was anscheinend auf einer Verseifung des Esters beruhte. Die beiden letzten Adsorbentien erschienen daher zur Trennung von vornherein als ungeeignet.

Bei Elution des Azoatgemisches mit Benzol, Petroläther (30-60°), Ligroin (80-120°), Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester und den Gemischen dieser Lösungsmittel wurde eine verschiedene schnelle Wanderung der Esterzone bei mehr oder weniger starker Verbreiterung gefunden; ein genügender Trenneffekt konnte jedoch in keinem Falle festgestellt werden. Die Azoate der drei untersuchten Alkohole scheinen also chromatographisch einheitlich zu sein.

2. p-Phenyl-azophenyl-urethane

Die Darstellung der p-Phenyl-azophenyl-urethane erfolgte

- a) durch Umsetzung von Azoylazid mit dem zu untersuchenden Alkohol in siedendem Toluol oder
- b) durch mehrstündiges Erwärmen von Azobenzol-isocyanat mit dem Alkohol in Benzol (S. 87)

Die unter a) angeführte Methode bewährte sich weniger und wurde daher wieder verlassen.

Schon beim Versuch der chromatographischen Reinigung der Urethane in der bei den Azoaten beschriebenen Weise (S. 75) bildeten sich, auch bei Variation des Lösungsmittels an neutralem und saurem Aluminiumoxyd keine Zonen aus, die Substanz verteilte sich vielmehr gleichmässig über die ganze Säule.

Wegen der nicht sehr günstigen Ausbeuten bei der Darstellung der Urethane (66 - 87, 5% d. Th.) und ihrer völlig ungeeigneten chromatographischen Eigenschaften wurde daher nicht weiter versucht, einen brauchbaren Weg zu ihrer Reinigung zu finden.

II. Infrarot-Analyse

Zu Beginn der Messreihe wurde das Spektrum der Reinsubstanzen im Bereich von 2 - 15 μ aufgenommen, wobei flüssige Substanzen als Filme und feste Verbindungen als Kaliumbromid-Presslinge eingesetzt wurden.

Zur quantitativen Vermessung wurden diejenigen Banden der Reinsubstanzen herangezogen, die sich im Gemisch nicht überschneiden und die, wenn möglich, auch bei kleinen Konzentrationen noch eine ausreichende Extinktion besaßen. Je nach der Lage dieser Banden wurde nun ein Lösungsmittel gewählt, das im fraglichen Bereich keine starke Absorption zeigte. Meist bewährte sich hier Cyclohexan, dem in einigen Fällen Benzol aus Gründen des stärkeren Lösungsvermögens (Benzo-cyclooctenol-(3) und Benzo-cycloheptenol-(4)) vorgezogen wurde. Zum Ausgleich einer geringen Lösungsmittelabsorption wurde bei allen quantitativen Messungen der Lösungsmiteleinfluss kompensiert. Die Kompensationsküvette wurde während der Messung einer Solvolysenreihe (Reinsubstanzen, Testgemische und Reaktionsprodukte) nicht ausgewechselt oder neu gefüllt, um unkontrollierbare Veränderungen zu vermeiden.

Es wurden Küvetten mit Einspritzöffnung verwendet, welche während der ganzen Messreihe nicht geöffnet wurden. Die Entleerung der Küvetten erfolgte durch Ausblasen mit Pressluft und ihre Reinigung

durch wiederholtes Spülen mit dem zur Messung verwendeten Lösungsmittel. Die Einfüllung der neuen Probe wurde mit Hilfe einer Injektionsspritze vorgenommen. Es wurden stets etwa 400 mg der zu untersuchenden Substanz in einem 5-ml-Kölbchen eingewogen und mit L.M. bis zur Marke aufgefüllt.

B. DIE DARSTELLUNG DER ZUR SOLVOLYSE

VERWENDETEN ALKOHOLE

I. 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-ole-(3)

1. α -Tetralol wurde in 90%iger Ausbeute durch Reduktion von α -Tetralol (20) mit Lithium-Alanat bereitet. Der Alkohol ging bei $130 - 134^{\circ}/12 \text{ mm}^+$ farblos über. $n_D^{21} = 1,5635$.

Das Phenyl-urethan hat einen Schmp. von $120 - 121^{\circ}$ (Lit. (59) : 121°). Farblose Nadeln aus Benzol/Petroläther.

Das Tosylat konnte nur als Öl erhalten werden; es wurde nach der von E. RAUENBUSCH (12) angegebenen trockenen Methode dargestellt.

1, 2-Dihydro-naphthalin (1, 2 -Dialin)

Die beste Darstellungsweise von 1, 2-Dialin ist die von v. BRAUN und KIRSCHBAUM (60) angegebene:

Tetralin wurde durch Bromierung in einer Ausb. von 39% d. Th. in das 1, 2-Dibrom-tetralin vom Schmp. $69 - 70^{\circ}$ übergeführt, aus dem das Brom mit der äquivalenten Menge Magnesium in abs. Äther wieder entfernt wurde. Das 1, 2-Dialin ging i. V. bei $79 - 80^{\circ}/11 \text{ mm}$ farblos über. Ausb.: 93% d. Th. Nach Rektifikation hatte das Olefin einen Schmp. von -6 bis -7° . Die Bromaddition ergab einen Gehalt von 98% Dialin, berechnet auf eine additionsfähige Doppelbindung.

Eine andere Darstellungsweise geht von α -Tetralol aus, dessen Phenyl-urethan nach STRAUS und ROHRBACHER (59) unter trockenem Stickstoff bei $185 - 200^{\circ}$ thermisch zersetzt wurde. Ausb.: 90% d. Th., berechnet auf Phenyl-urethan. Das Olefin ging farblos bei

†) Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

79 - 80°/12 mm über und schmolz bei -9 bis -10; durch Bromtitration wurde der Gehalt an 1,2-Dialin zu 98% bestimmt.

1,4-Dihydro-naphthalin (1,4-Dialin)

Die Darstellung des Olefins erfolgte in der von E. BAMBERGER und W. LODTER (61) angegebenen Weise durch Reduktion von Naphthalin mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze. Aus 75 g Naphthalin wurden so 62 g rohes Dialin vom Sdp. 80 - 95°/14 mm erhalten.

Die Reinigung des Olefins wurde nach SAND und GENSSLER (62) mit HgII - Acetat vorgenommen. Das rohe Quecksilbersalz (150 g) wurde mit Benzol aus der Hülse extrahiert und ergab 110 g reines Salz vom Schmp. 122 - 123° (Lit.: 123°). Die Spaltung ging durch 12-stündiges Stehen in 1 n HCl bei Z. T. glatt vor sich. Das reine 1,4-Dialin wurde über Natrium fraktioniert. Sdp. 82 - 83°/11 mm. Schmp. 26 - 27° (Lit.: 25°).

2. 1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-ol-(3) wurde über δ -Phenyl-valeriansäure in 90%iger Ausbeute zu Benzo-suberon (9,12) cyclisiert. Nach der Reduktion des Ringketons mit Lithium-Alanat wurde der Alkohol in einer Ausb. von 97% d. Th. erhalten und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 102,5 - 103° (Lit.: 102 - 102,5 (12)).

3. In analoger Weise konnte auch der entsprechende Alkohol der Achtringreihe, das 1,2-Benzo-cyclooctenol-(3) dargestellt werden (8, 9, 12).

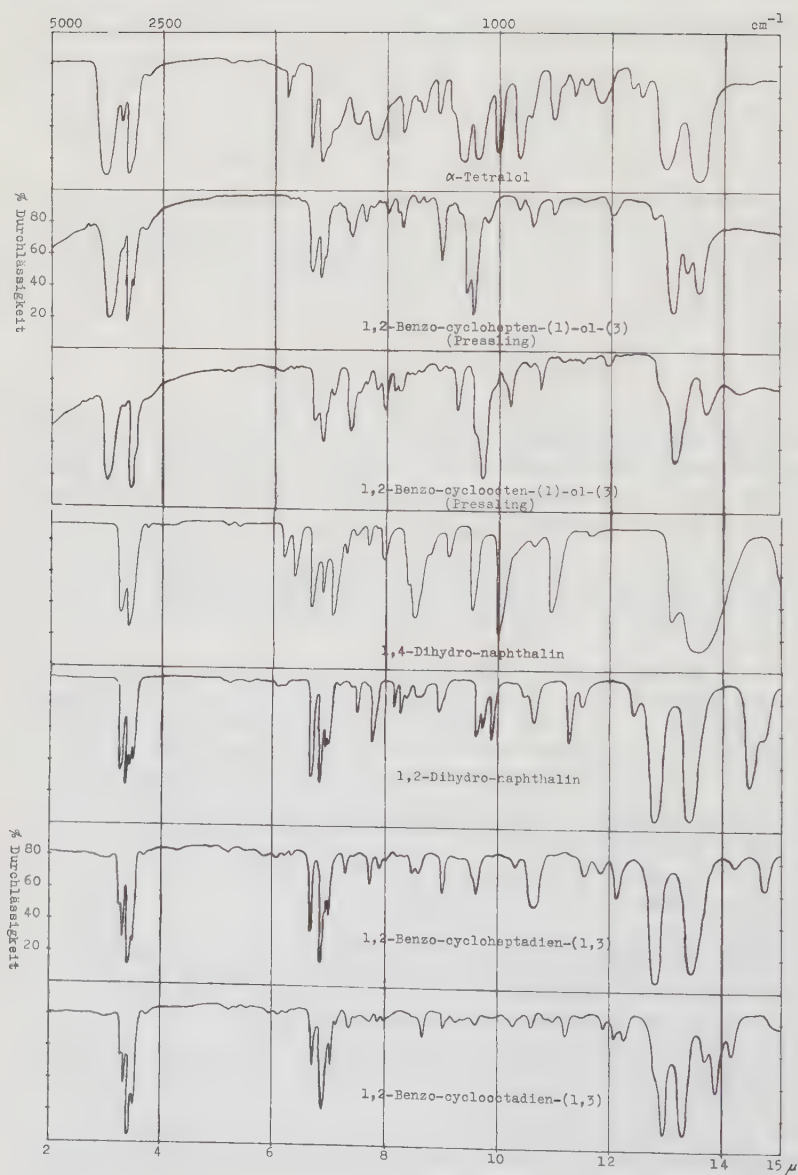
Die Zutropfdauer von 65 g ϵ -Phenyl-capronsäure-chlorid in 2,5 l Schwefelkohlenstoff zu 300 g Aluminium-chlorid in 4 l CS₂ betrug 110 - 120 Std. Das rohe Keton konnte in einer Ausb. von 80% d. Th. gewonnen werden und wurde in der üblichen Weise mit LiAlH₄ in einer Ausb. von 96% d. Th. zum Alkohol reduziert. Das Benzo-cyclooctenol-(3) wurde ohne vorherige Destillation aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 78,5 - 79° (Lit.: 78,5 - 79° (9)).

Azoat: (allgemeine Darstellungsmethode S. 75). Rote Nadeln aus Ligroin vom Schmp. 140 - 141°. Ausb.: 87% d. Th.

Azobenzol-urethan (allgem. Darstellungsmethode S. 87): Gelbrotes Kristallpulver aus Aceton/Ligroin vom Schmp. 137 - 150° Ausb.: 66% d. Th. Eine weitere Reinigung durch Umkristallisieren erwies sich als schwierig und verlustreich.

Das Tosylat (allgem. Darstellungsmethode S. 76) konnte nur in öli-ger Form erhalten werden (12).

Die I. R. -Spektren der drei oben beschriebenen α -Alkohole sowie der entsprechenden Olefine sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst (Filmspektren, Schichtdicke: 0,05 mm).



II. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-ole-(4)

1. β -Tetralol wurde nach BAMBERGER und LODTER (22) durch Reduktion von β -Naphthol mit Natrium und Amylalkohol in einer Ausb. von 45% d. Th. erhalten. Zur Reinigung wurde der Alkohol in 93%iger Ausb. in das p-Nitrobenzoat übergeführt, aus dem er durch Verseifung mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge wieder in Freiheit gesetzt wurde. Ausb.: 82% d. Th. Mit der Reinigung über das p-Nitrobenzoat wurden bessere Erfahrungen gemacht als mit der über das Hydrogenphthalat nach KENYON und PICKARD (63) (geringe Neigung zur Kristallisation) oder über das Tosylat (12) (Bildung von Dialin bei der Verseifung mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge). Der reine Alkohol ging als farbloses Öl bei 138 - 139°/14 mm über farbte sich aber schon nach mehrtägigem Stehen an Luft gelb. $n_D^{25} = 1,5615$.

p-Nitrobenzoat: Leicht gelbliche Nadeln aus Benzol/Benzin vom Schmp. 127 - 128,5°.

4,407 mg (13956)	11,00 mg CO ₂	1,94 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₅ O ₄ N (297,30)	Ber. 68,67 % C	5,08 % H
	Gef. 68,12 % C	4,93 % H

Benzoat: Farblose Nadeln aus Benzol/Benzin vom Schmp. 60 - 61°.

Azoat.

Von den in der Literatur beschriebenen Methoden der Darstellung von Azoaten (15 - 17, 64) führte am Beispiel des β -Tetralols die Darstellungsweise nach UMBERGER (15) zu den besten Ausbeuten. Aus dieser Vorschrift wurde daher eine Standardmethode zur Darstellung der Azoate entwickelt.

Standardmethode zur Darstellung der Azoate

1 mM Alkohol wurde in 15 ml reinem Pyridin (S. 76) gelöst; dann erfolgte unter Eiskühlung die portionsweise Zugabe von 4 mM (bei grösseren Ansätzen 150 Mol-%) Azoyl-chlorid (S. 76). Die Lösung wurde im verschlossenen Erlenmeyerkolben vier Std. lang auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und anschliessend noch vor dem Erkalten mit 50 ml Benzol verdünnt. Die erkaltete Lösung wurde durch eine kurze Säule geschickt (ohne vorher das auskristallisierte überschüssige Azoylchlorid zu entfernen) und das Azoat mit 5% Pyridin in Benzol eluiert. Das überschüssige Säurechlorid blieb hierbei am Anfang der Säule zurück, während der Ester schnell wanderte. Das Filtrat wurde fast bis zur Trockne eingedampft (bei grösseren Ansätzen konnte das Pyridin durch Ausschütteln der benzolischen Phase mit 2 n HCl und Waschen mit Bicarbonatlösung vorher entfernt werden), mit etwas Benzol aufgenommen und noch einmal chromatographisch gereinigt (Elution mit 5% Pyridin in Benzol). Das Esterfiltrat wurde

wieder eingeengt; nach Zusatz von Alkohol oder Petroläther kristallisierte das Azoat aus.

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Azoate wurden nach dieser Methode dargestellt.

β -Tetralyl-azoat konnte so in einer Ausb. von 85% d. Th. gewonnen werden. Es kristallisiert aus Benzol/Alkohol in Form langer dünner Nadeln von bichromatroter Farbe, die bei 149 - 150° schmelzen.

β -Tetralyl-tosylat wurde nach der im folgenden beschriebenen Standardmethode dargestellt. Es kristallisiert aus Cyclohexan in farblosen Nadeln vom Schmp. 86 - 87°. Lit.: 85° (5), 86 - 87 (12)). Ausb.: 80% d. Th.

Standardmethode der Tosylatdarstellung

Der Alkohol wurde in der zehnfachen Gewichtsmenge reinem und trockenem Pyridin (s. u.) gelöst; dann wurden in die Lösung unter Eiskühlung portionsweise 110 - 120 Mol-% reinstes p-Toluol-sulfochlorid eingetragen. Die Mischung blieb 12 Std. lang bei 0° (Kühlschrank) und 12 Std. lang bei Z. T. verschlossen stehen.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit der 5 - 10fachen Menge Äther, einigen Eisstückchen und einigen ml Wasser versetzt, kräftig geschüttelt und 10 min lang stehen gelassen. Dann wurde die Lösung in einen Scheidetrichter gegossen, mehr Äther, Wasser und Eis zugegeben und dreimal mit eiskalter (über Nacht im Kühlschrank gekühlter) 2 n HCl und anschliessend zweimal mit ebenso gekühlter

Anm.: Reinigung von Pyridin:

1 l Pyridin wurde mit 50 g feingepulvertem KMnO_4 versetzt, zwei Std. unter Rückfluss gekocht und abdestilliert. Das Destillat wurde mit 100 g Toluol-sulfochlorid versetzt, wiederum zwei Std. unter Rückfluss gekocht und destilliert. Die Hauptfraktion mit dem Sdp. 114 - 116° wurde aufgefangen und über KOH aufbewahrt.

Azobenzol-p-carbonsäure-chlorid (Azoylchlorid)

Da die Darstellungsmethode von Azobenzol-p-carbonsäure nach KARYONE (65) nur in schlechter Ausbeute zu einem stark verunreinigten Produkt führte, wurde die Carbonsäure und deren Chlorid nach (66) dargestellt. Das Chlorid konnte in der angegebenen Ausbeute in Form orangeroter Nadeln vom Schmp. 94 - 94,5° erhalten werden (Lit. 94,5 - 95,5°).

10%iger Bicarbonatlösung gewaschen. Nach vollständigem Abtrennen der wässrigen Phase wurde die ätherische Lösung eine Stunde lang mit geglühtem Na-Sulfat getrocknet und schliesslich der Äther bei Z. T. i. V. abgezogen (Wasserbad von 20 - 25°). Die Zeitspanne vom Beginn der Aufarbeitung bis zur Zugabe von Na-Sulfat soll möglichst kurz gehalten werden (höchstens 20 min).

2. 1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-ol-(4) wurde in der von E. RAUEN-BUSCH (12) beschriebenen Weise durch Reduktion von Benzo-cycloheptadien-oxyd mit LiAlH_4 dargestellt. Das Benzo-cycloheptadien war aus Benzo-cycloheptenol-(3) durch Wasserabspaltung mit Polyphosphorsäure in einer Ausb. von 75% d. Th. zugänglich und wurde mit Benzo-persäure zum Epoxyd umgesetzt. Die Reduktion mit Lithium-Alanat führte mit einer Rohausb. von 99,5% d. Th. zum β -Alkohol. Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther: 72 - 72,5°. Farblose Nadeln.

Das Tosylat wurde nach der Standardmethode dargestellt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin hatte es einen Schmp. von 104 - 105° (12). Ausb.: 84% d. Th.

3. 1,2-Benzo-cycloocten-(1)-ol-(4) wurde in der üblichen Weise durch Wasserabspaltung aus Benzo-cyclooctenol-(3) zu Benzo-cyclooctadien, Epoxydation des Olefins mit Benzo-persäure und Reduktion des Epoxyds mit Lithium-Alanat dargestellt (12, 23). Ausbeuten S. 22.

Benzo-cyclooctadien-oxyd (12)

4,730 mg (9556)	14,32 mg CO_2	3,40 mg H_2O
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,23)	Ber. 82,72 % C	8,10 % H
	Gef. 82,62 % C	8,04 % H

Das rohe Benzo-cyclooctenol-(4) hatte einen Sdp. von 90 - 132°/0,05 mm. Es wurde zur Reinigung in das 3,5-Dinitrobenzoat übergeführt und der analysenreine Ester durch zweistündiges Erwärmen mit 5%-iger methylalkoholischer Kalilauge wieder verseift. Der reine Alkohol ging bei 104 - 108°/0,01 mm als farbloses viskoses Öl über.
 $n_D^{22} = 1,5573$.

3,506 mg (4656a)	10,541 mg CO_2	2,881 mg H_2O
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176,25)	Ber. 81,77 % C	9,15 % H
	Gef. 82,20 % C	9,21 % H

Die Mutterlaugen des rohen Dinitrobenzoats wurden eingedampft und der Rückstand mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge verseift. Das Produkt ging als hellgelbe Flüssigkeit bei $70 - 127^{\circ}/0,001 \text{ mm}$ über. $n_D^{22} = 1,5511$. Im I. R. Spektrum wurden die Banden von Benzo-cyclooctenol-(4) und Benzo-cyclooctadien erkannt (unvollständige Reduktion).

Azoat: Rote Nadelbüschel aus Benzol/Ligroin vom Roh-Schmp. $134 - 140^{\circ}$. Rohausb.: 93% d. Th. Durch wiederholtes Umkristallisieren konnte der Schmp. auf $154,5 - 155^{\circ}$ erhöht werden.

Azobenzol-urethan: (Standardmethode S. 87). Gelbrotes Kristallpulver aus Aceton/Ligroin vom Schmp. $115 - 120^{\circ}$. Ausb.: 79% d. Th.

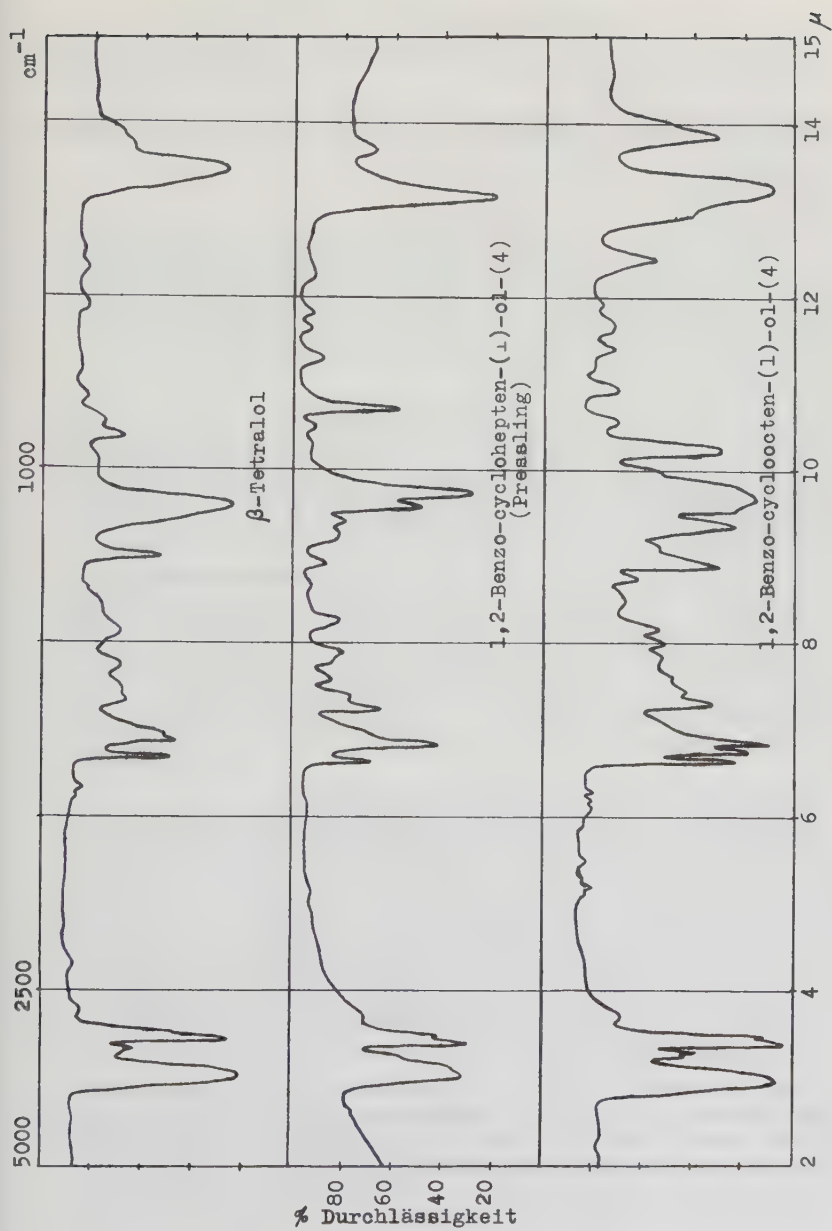
Hydrogen-phthalat: Farblose Nadeln aus Benzol/Benzin vom Schmp. $113 - 114^{\circ}$.

4,418 mg (8257)	12,03 mg CO_2	2,46 mg H_2O
$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (324,36)	Ber. 74,05 % C	6,22 % H
	Gef. 74,31 % C	6,23 % H

Tosylat: Die Substanz wurde einmal aus Benzol/Benzin umkristallisiert (12). Sie wurde in Form farbloser Nadeln vom Schmp. $78-81^{\circ}$ erhalten. Auf eine weitere Reinigung durch Umkristallisieren wurde wegen der Empfindlichkeit des Tosylats verzichtet.

4,359 mg (19756e)	11,02 mg CO_2	2,67 mg H_2O
$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$ (330,43)	Ber. 69,06 % C	6,71 % H
	Gef. 68,99 % C	6,85 % H

Nach mehrmonatigem Lagern bei Z. T. zersetzte sich das Tosylat unter Dunkelfärbung.



III. 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methanole

1. α -Indanyl-methanol

a) Umsetzung von Inden-Magnesiumbromid mit Formaldehyd und anschliessende Hydrierung nach COURTOT (26, 27).

α) Benzo-fulvanol

27, 5 g Magnesiumspäne in 50 ml abs. Äther wurden in einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben mit 120 g wasserfreiem dest. Äthylbromid in 200 ml abs. Äther umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung noch eine Std. unter Rückfluss gekocht und 120 g frisch dest. Inden in 300 g wasserfreiem Toluol zugegeben. Diese Lösung wurde im Ölbad 12 Std. lang auf 110° erhitzt.

Anschliessend wurde bei einer Temp. von 40 - 50° gasförmiger Formaldehyd mit rockenem Stickstoff aus einem auf 180 - 200° aufgeheizten Kolben, der mit 50 g trockenem Paraformaldehyd gefüllt war, unter kräftigem Rühren in das Reaktionsgefäss eingeleitet. Gegen Ende der Umsetzung fiel ein Teil des Alkoholats aus.

Nach Hydrolyse mit Wasser und 30%iger Schwefelsäure wurde die organische Phase mehrmals mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, das L. M. abgezogen und der Alkohol i. V. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf von Inden ging das Benzofulvanol als gelbes Öl bei 136 - 141°/15 mm über. Ausb.: 86 g (59% d. Th.).

p-Nitrobenzoat: Gelbliche Nadeln aus Benzin/Chloroform, die bei 122 - 125° schmelzen.

β) Dihydro-benzofulvanol (α -Indanyl-methanol)

43 g Benzofulvanol wurden in 150 ml destilliertem Essigester gelöst und mit Raney-Nickel bei Normaldruck im Laufe von drei Tagen hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 7 l. Die Lösung wurde filtriert, der Essigester abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit einigen Tropfen Brom versetzt, bis die Bromfarbe 1/2 min erhalten blieb. Nach Waschen der Lösung mit Na-Bisulfit-Lsg. und Wasser wurde das L. M. entfernt und der Rückstand i. V. destilliert, wobei er als gelbliches Öl bei 135 - 136°/15 mm übergang. Ausb.: 37, 5 g α -Indanyl-methanol (87% d. Th.).

Der gesamte Alkohol wurde über das p-Nitrobenzoat, das nach mehrmaligem Umkristallisieren mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge wieder verseift wurde, gereinigt und anschliessend fraktioniert. Der Alkohol stellt ein farbloses Öl dar, das bei 134 - 135°/15 mm übergeht. $n_D^{25} = 1,5560$.

p-Nitrobenzoat: Hellgelbes Kristallpulver aus Benzol/Benzin vom Schmp. 64 - 66°.

4,810 mg (311056a)	12,11 mg CO ₂	2,17 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₅ O ₄ N (297, 30)	Ber. 68,67 % C	5,08 % H
	Gef. 68,71 % C	5,05 % H

Tosylat: Farblose Nadeln aus Äther/Petroläther vom Schmp. 48-49°.

4,181 mg (61156)	10,30 mg CO ₂	2,26 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₈ O ₃ S (302, 37)	Ber. 67,52 % C	6,00 % H
	Gef. 67,23 % C	6,05 % H

Benzoat: Farblose Nadeln aus Benzin vom Schmp. 52,5 - 53,5°.

Dihydro-benzofulven

α-Indanon wurde in der üblichen Weise mit Methyl-magnesiumjodid in Äther umgesetzt. Nach Aufarbeitung mit verd. Schwefelsäure wurde ein Olefin vom Sdp. 80 - 81°/11 mm in 72%iger Ausb. erhalten, das kein Pikrat bildete (vgl. dagegen (67)).

Den Konstitutionsbeweis erbrachte die Oxydation des Olefins mit KMnO₄ in Aceton bei Z. T. Als saures Produkt wurde nur eine geringe Menge brauner Schmierer erhalten, während die Hauptmenge als Neutralstoff vorlag und in Form des zinnoberroten 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom Schmp. 256 - 257° als α-Indanon identifiziert wurde. Der Misch-Schmp. mit einem authentischen Präparat zeigte keine Depression.

b) Jodhydrin-Umlagerung nach TIFFENEAU und OREKHOFF (29)

5 g 1,2-Dialin (S. 72) und 4,4 g gelbes Quecksilberoxyd wurden in 40 ml Äther gelöst bzw. suspendiert und die Lösung unter kräftigem Rühren portionsweise mit 10 g Jod versetzt. Nach zweistündiger Reaktion bei Z. T. wurde die Lösung filtriert, mit Kaliumjodid-, Natrium-bisulfatlsg. und Wasser gewaschen und mit einer konz. wässrigen Lsg. von 12 g Silbernitrat eine Std. lang kräftig geschüttelt. Dann wurde die ätherische Schicht dekantiert, mit verd. Silbernitratlsg. und Wasser gewaschen und mit Na-Sulfat getrocknet.

Nach Entfernung des Äthers wurde der Rückstand zum Semicarbazon umgesetzt. Das α-Indanyl-aldehyd-Semicarbazon wurde aus Alkohol umkristallisiert; es schmilzt bei 167 - 168°. Lit.: 167 - 168° (29). Farblose Nadeln. Ausb.: 4,3 g (55% d. Th.).

Die Reduktion des Jodhydrin vom Schmp. 120 - 121° (Lit.: 121-122°) mit LiAlH₄ in Äther ergab als schliesslich α-Tetralol neben ca. 5%

1, 2-Dialin. Die Produkte wurden I. R. -spektroskopisch identifiziert. Ausb.: 90% d. Th.

2. α -Tetralyl-methanol.

a) Kondensation von α -Tetralon mit Chloressigester

In eine Lösung von 80 g α -Tetralon (0,6 M) und 74 g Chloressigsäure-äthylester (0,66 M) in 300 ml Benzol (davon 200 ml zur Entfernung von Feuchtigkeit abdestilliert) wurde unter kräftigem Rühren und Eiskühlung, sowie unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Stickstoffstromes durch den Gasraum die Lösung von 24 g K (0,66 M) in 600 ml abs. tert. Butanol⁺ im Laufe einer Stunde zuge tropft, wobei sich das Reaktionsgemisch allmählich dunkelbraun färbte. Nach beendetem Zutropfen wurde noch eine Stunde im Eisbad und zwei Std. bei Z. T. weitergerührt und schliesslich das L. M. i. V. abgezogen (Wasserbad von 45°). Dann wurde das Reaktionsgemisch in 2 l Wasser gegossen, in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung gründlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na-Sulfat wurde das L. M. unter vermindertem Druck abdestilliert.

Eine Probe des entstandenen α -Tetralyl-glycidsäure-tert. Butylesters wurde dem Kondensationsgemisch entnommen und i. H. V. destilliert. Die Substanz ging als gelbliches Öl bei 122 - 125°/0,01 mm über.

3,191 mg (I. U. -12)	8,594 mg CO ₂	2,035 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₀ O ₃ (260,34)	Ber. 73,81 % C	7,75 % H
	Gef. 73,69 % C	7,14 % H

+) Darstellung von wasserfreiem tert. Butanol

Käufliches tert. Butanol wurde mit 10 Gew.-% BaO zwei Std. lang unter Rückfluss gekocht (Trockenröhrchen) und dann abdestilliert, wobei das Kühlwasser nur sehr langsam durch den Kühler lief, um ein Erstarren des Alkohols im Kühler zu vermeiden.

Dann wurden im tert. Butanol 1,5 Gew.-% Kalium gelöst, eine Std. unter Rückfluss gekocht und abdestilliert, zuletzt unter Anlegen eines schwachen Vakuums. Diese Operation wurde noch einmal wiederholt.

Schliesslich wurde das tert. Butanol in eine Flasche gefüllt und bei Z. T. verschlossen stehen gelassen, bis es zu ca. 90% erstarrt war. Die restlichen 10% wurden in eine Vorratsflasche abgegossen und als unreines tert. Butanol bei der nächsten Reinigung wieder verwendet.

Der Rückstand wurde mit 170 ml 20%iger methylalkoholischer Kalilauge vermischt und bei Z. T. über Nacht stehen gelassen. Der entstandene Kristallbrei wurde in einem Liter Wasser gelöst, die Lösung mehrmals mit Benzol gewaschen und die wässrige Phase mit Phosphorsäure angesäuert. Dabei schied sich ein gelbrotes Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lsg. der Glycidsäure wurde mit Na-Sulfat getrocknet und der Äther unter vermindertem Druck abgezogen. Der Rückstand erstarrte kristallin.

Eine Probe der α -Tetralyl-glycidsäure wurde zweimal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmelzen bei $113 - 114^{\circ}$ und zersetzen sich ab 135° , schnell bei 160° .

4,103 mg (I. U.-13)	10,666 mg CO ₂	2,151 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₂ O ₃ (204, 22)	Ber. 70,57 % C	5,93 % H
	Gef. 70,94 % C	5,87 % H

Die rohe Glycidsäure wurde ohne Reinigung in einem Claisenkolben unter Zusatz einer Spatelspitze Kupferpulver erhitzt, wobei nach Decarboxylierung der Glycidsäure der α -Tetralyl-aldehyd bei 12 mm bei $125 - 128^{\circ}$ als farblose Flüssigkeit übergang. Ausb.: 73,3 g (85% d. Th., bezogen auf α -Tetralon).

Die Reinigung des Glycidesters durch Destillation i. H. V. erwies sich als nicht notwendig, und die Reinigung der Glycidsäure war sogar unvorteilhaft, da eine probeweise durchgeführte Decarboxylierung von reiner α -Tetralyl-glycidsäure ohne Zusatz von Kupferpulver den Aldehyd nur in einer Ausb. von 33% d. Th. lieferte. Die Decarboxylierung der Glycidsäure scheint also durch Verunreinigungen (Schwermetallsalze) katalysiert zu werden. Durch Zusatz von Cu-Pulver konnte der Zersetzungspunkt um ca. 50° gesenkt werden. In einigen Fällen wurde sogar beobachtet, dass die Glycidsäure bereits beim Ansäuern der Kaliumsalzlösung unter starker Gasentwicklung bei Z. T. spontan in den Aldehyd zerfiel. Welche Stoffe eine derartig auffällige Herabsetzung der Decarboxylierungs-temperatur hervorruufen, konnte nicht ermittelt werden.

Semicarbazon: Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. $191-192,5^{\circ}$

4,259 mg (13456d)	10,345 mg CO ₂	2,646 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₅ ON ₃ (217, 26)	Ber. 66,33 % C	6,96 % H
	Gef. 66,34 % C	6,95 % H

Der gesamte Aldehyd wurde zur Reinigung mit einer Ausb. von 92% d. Th. zum Semicarbazon umgesetzt und dieses mit Formalinlösung wieder zerlegt:

Die Mischung von 47,0 g Semicarbazon und 300 ml 37%iger Formalinlösung wurde 1/2 Std. lang bis zur vollständigen Lösung auf dem Dampfbad erwärmt und der freigesetzte Aldehyd mit Wasserdampf abgeblasen. Das Kondensat (ca. 2 1/2 l) wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Na-Sulfat getrocknet und der reine Aldehyd nach Entfernung des Äthers i. V. destilliert. Er ging bei 125,5 - 126,5°/13 mm farblos über. Ausb.: 27,0 g (78% d. Th.). $n_D^{22} = 1,5530$. Die Ausbeute hätte, bei Weiterführung der Wasserdampfdestillation noch etwas gesteigert werden können.

3,609 mg (I. U. -14)	10,884 mg CO ₂	2,392 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₂ O (160,21)	Ber. 82,39 % C	7,49 % H
	Gef. 82,29 % C	7,42 % H

Der mit dem Aldehyd durchgeführte Silbernitrat-Test war positiv.

Oxim: Farblose Nadelbüschel aus Alkohol (mit Wasser gefällt) vom Schmp. 83,5 - 84,5°.

3,585 mg (13456e)	9,898 mg CO ₂	2,466 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₃ ON (175,22)	Ber. 75,40 % C	7,48 % H
	Gef. 75,35 % C	7,69 % H

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Feine tiefgelbe Nadeln aus n-Butanol vom Schmp. 158 - 160°.

b) Reduktion von α -Tetralyl-aldehyd mit Lithiumalanat

28,0 g Aldehyd (0,175 M) in 250 ml abs. Äther wurden mit 0,05 M LiAlH₄ in 67 ml Äther bei - 76° reduziert und nach einer Reaktionsdauer von zwei Std. und Auftauen über Nacht in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach Entfernung des L. M. ging das α -Tetralyl-methanol bei 114 - 118°/0,001 mm als farbloses viskoses Öl über. Ausb.: 26,45 g (98% d. Th.). $n_D^{22} = 1,5616$.

5,313 mg (1165a)	15,86 mg CO ₂	4,12 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₄ O (162,24)	Ber. 81,43 % C	8,69 % H
	Gef. 81,46 % C	8,68 % H

Azoat: Tiefrote derbe Kristalle aus Benzol/Ligroin vom Schmp. 116 - 117°. Ausb.: 86% d. Th.

Tosylat: Farblose Nadeln aus Benzol/Benzin vom Schmp. 57-58°. Ausb.: 85% d. Th.

4,345 mg (19756c)	10,955 mg CO ₂	2,407 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₀ O ₃ S (316, 40)	Ber. 68,32 % C	6,37 % H
	Gef. 68,66 % C	6,19 % H

Phenyl-urethan: Farblose Nadeln aus Ligroin/Benzol vom Schmp. 97,5 - 98,5°.

3,819 mg (24256a)	10,674 mg CO ₂	2,355 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₉ O ₂ N (281, 34)	Ber. 76,84 % C	6,81 % H
	Gef. 76,27 % C	6,90 % H

Das Acetat ist bei Z. T. flüssig. Lit.-Sdp. 98 - 99°/1 mm (68)

3. 1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-yl-(3)-methanol

a) Die Kondensation von 40 g Benzosuberone (0,25 M) und 37 g Chlor-essigester (vgl. (69)) in 150 ml Benzol (davon 100 ml abdestilliert) mit 12 g Kalium in 350 ml abs. tert. Butanol wurde wie auf S. 82 beschrieben durchgeführt.

Eine Probe des Benzo-cycloheptenyl-(3)-glycidsäure-tert. Butylesters wurde i. H. V. destilliert und ohne Reinigung durch Fraktionierung zur Analyse gegeben. Der Ester ging bei 140 - 145°/0,1 mm als gelbes viskoses Öl über.

3,663 mg (15356)	9,918 mg CO ₂	2,442 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₂ O ₃ (274, 35)	Ber. 74,42 % C	8,08 % H
	Gef. 73,89 % C	7,46 % H

Eine Probe der Benzo-cycloheptenyl-(3)-glycidsäure wurde zweimal aus Benzol/Alkohol/Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln, die unter Zersetzung bei 138,5° schmelzen.

3,279 mg (22356b)	8,593 mg CO ₂	1,851 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₄ O ₃ (218, 24)	Ber. 71,54 % C	6,47 % H
	Gef. 71,51 % C	6,32 % H

Der Benzo-cycloheptenyl-(3)-aldehyd ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 132 - 134°/11 mm. Ausb.: 32,4 g (75% d. Th., bezogen auf Benzosuberone).

Semicarbazone: Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 166 - 167°. Ausb.: 91% d. Th.

3,998 mg (13456a)	9,871 mg CO ₂	2,683 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₇ ON ₃ (231, 29)	Ber. 67,50 % C	7,49 % H
	Gef. 67,38 % C	7,51 % H

Durch weiteres Umkristallisieren konnte der Schmp. noch auf 169,5 - 170,5° erhöht werden.

Der Benzo-cycloheptenyl-aldehyd wurde ebenso wie der α -Tetralyl-aldehyd über das Semicarbazon gereinigt, das mit 37%iger Formalin-lsg. gespalten wurde. Der reine Aldehyd wurde i. V. destilliert; er ging farblos bei 138,5 - 139,5°/15 mm über. Ausb.: 96% d. Th. (bezogen auf das Semicarbazon).

3,616 mg (25556a)	10,968 mg CO ₂	2,581 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₁ O (174, 24)	Ber. 82,71 % C	8,10 % H
	Gef. 82,77 % C	7,99 % H

Oxim: Farblose Nadeln aus Alkohol (mit Wasser gefällt) vom Schmp. 73 - 74,5°.

3,347 mg (13456b)	9,335 mg CO ₂	2,313 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₅ ON (189, 25)	Ber. 76,15 % C	7,99 % H
	Gef. 76,11 % C	7,73 % H

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Feine tiefgelbe Nadeln aus n-Butanol vom Schmp. 177 - 179°.

Benzo-cycloheptenyl-carbonsäure-(3): (Durch Oxydation des Aldehyds mit alkalischer KMnO₄-Lösung). Farblose Nadeln aus Ligroin/Benzol vom Schmp. 116 - 117,5°.

4,269 mg (27356)	11,868 mg CO ₂	2,819 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₄ O ₂ (190, 23)	Ber. 75,76 % C	7,42 % H
	Gef. 75,84 % C	7,39 % H

b) Reduktion von Benzo-cycloheptenyl-(3)-aldehyd mit Lithiumalanat

18 g Aldehyd (0,15 M) in 200 ml abs. Äther wurden in der üblichen Weise mit 67 ml LiAlH₄-Lösung (0,75 M/l = 0,05 M) reduziert und der Rückstand der ätherischen Lösung nach Aufarbeitung mit Wasser und verd. Schwefelsäure i. H. V. destilliert. Der Alkohol ist ein farbloses Öl, das bei 103 - 123°/0,008 mm übergeht. Ausb.: 17,5 g (96% d. Th.).

Der Alkohol wurde mit einer Ausbeute von 93,5% d. Th. zur Reinigung in das p-Nitrobenzoat übergeführt und dieses mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge verseift. Ausbeute der Verseifung: 80% d. Th.

Das reine Benzo-cycloheptenyl-methanol hat einen Sdp. von 103-115°/0,002 mm und geht farblos über. $n_D^{22} = 1,5596$.

3,527 mg (4656b)	10,576 mg CO ₂	2,867 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₆ O (176,25)	Ber. 81,77 % C	9,15 % H
	Gef. 81,83 % C	9,10 % H

p-Nitrobenzoat: Leicht gelbliches Kristallpulver aus Ligroin vom Schmp. 96,5 - 97,5°.

4,380 mg (28156b)	11,191 mg CO ₂	2,222 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₁₉ O ₄ N (325,35)	Ber. 70,13 % C	5,88 % H
	Gef. 69,72 % C	5,68 % H

Azoat: Hellrotes, feinkristallines Pulver aus Petroläther/Ligroin vom Schmp. 99 - 100°. Ausb. 91,5% d. Th.

3,776 mg (III, lab)	10,756 mg CO ₂	2,049 mg H ₂ O
C ₂₅ H ₂₄ O ₂ N ₂ (384,46)	Ber. 78,10 % C	6,29 % H
	Gef. 77,72 % C	6,20 % H

Tosylat: Farblose Nadelbüschel aus Ligroin (unter Zusatz einiger Tropfen Benzol) vom Schmp. 86 - 87°. Ausb.: 85% d. Th.

3,836 mg (28156d)	9,276 mg CO ₂	2,303 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₂₂ O ₃ S (330,43)	Ber. 69,06 % C	6,71 % H
	Gef. 69,19 % C	6,72 % H

Hydrogen-phthalat: Farblose Nadeln aus Benzol/Benzin vom Schmp. 82,5 - 83,5°.

4,102 mg (18157)	11,14 mg CO ₂	2,31 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₀ O ₄ (324,36)	Ber. 74,05 % C	6,22 % H
	Gef. 74,11 % C	6,30 % H

Azobenzol-urethan

a) aus Azoylazid und Alkohol

Eine Lösung von 130 mg Benzo-cycloheptenyl-(3)-methanol (0,74 mM)

und 382 mg Azoylazid (s. u.) (1,5 mM, Molverhältnis 1 : 2) in 20 ml Toluol wurde vier Std. lang unter Rückfluss erhitzt. Die Stickstoffentwicklung begann bei 100°. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung an einer Aluminiumoxydsäule (Woelm, neutral) chromatographiert. Das Urethan liess sich jedoch vom überschüssigen Isocyanat nicht quantitativ abtrennen. Die Elution wurde versucht mit Benzol, 5% Pyridin in Benzol, Essigester und einem Gemisch von Benzol, Pyridin und Essigester. Die Säule farbte sich über die ganze Länge gelbrot; es bildete sich keine Zone aus, und eine vollständige Elution war nicht möglich.

Der Ansatz wurde mit den gleichen Mengen wiederholt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit einigen Tropfen Pyridin versetzt und über Nacht stehen gelassen. Anschliessend wurde wieder chromatographiert. Das gebildete Uretdion blieb als Niederschlag am Anfang der Säule liegen, das Urethan verteilte sich jedoch wieder ohne Zonenbildung gleichmässig über die ganze Säule, so dass keine vollständige Elution möglich war.

b) aus Azobenzol-isocyanat und Alkohol

20,9 mg Benzo-cycloheptenyl-(3)-methanol (0,119 mM) und 24,0 mg Azobenzol-isocyanat (0,107 mM) wurden in 5 ml Benzol 3 1/2 Std. lang auf dem Wasserbad erwärmt, eingedampft und mit Petroläther/Ligroin aufgenommen. Das Urethan fiel zuerst ölig an, kristallisierte aber nach einiger Zeit. Gelbrotes Kristallpulver vom Schmp. 125-130° (nach vorherigem Sintern). Rohausb.: 37,2 mg Urethan (87,5% d. Th.). Weiteres Umkristallisieren aus Aceton/Ligroin erhöhte den Schmp. auf 132 - 135°. Die Substanz war jedoch noch nicht rein; vor dem Schmelzen wurde immer noch Sintern beobachtet. Die weitere Reinigung war wenig wirkungsvoll, jedoch recht verlustreich.

Nach der unter b) angegebenen Methode wurden auch die Azobenzol-urethane von Benzo-cyclooctenol-(3) (S. 73) und Benzo-cyclooctenol-(4) (S. 78) dargestellt.

Azobenzol-p-carbonsäure-azid (Azoylazid)

13 g Azoylchlorid (53 mM) (S. 76) wurden in 170 ml warmem Aceton gelöst und soweit gekühlt, dass kein Azoylchlorid auskristallisierte. Unter Rühren wurde nun eine eiskalte wässrige Lösung von 5 g Na-Azid (77 mM) zutropft. Sofort entstand ein roter Ndschl. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang bei Z. T. stehen gelassen, dann auf 0° gekühlt und in das gleiche Volumen Wasser eingegossen. Nach Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser wurde die Substanz aus Aceton umkristallisiert, wobei sie in Form langer roter Nadeln vom Schmp. 118,5 - 119° (Zers.) anfiel. Ausb. nach Aufarbeitung der Mutterlaugen: 13,0 g (96% d. Th.).

p-Phenyl-azophenyl-isocyanat (Azobenzol-isocyanat)

5,885 g Azoylazid (23 mM) wurden in 50 ml Toluol gelöst und 3 1/2 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Gelbrote, verfilzte Nadeln, die bei 94 - 95° schmelzen (Lit. 94 - 95° (19)). Ausb.: 4,90 g (97% d. Th.).

Dimerisation zum Uretidion

50 mg Azobenzol-isocyanat wurden in 5 ml Ligroin gelöst und nach Zusatz von 4 Tropfen Pyridin über Nacht bei Z. T. stehen gelassen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus viel Alkohol hatte das Uretidion einen Schmp. von 279 - 285° (Zers.); es wurde in Form langer, verfilzter Nadeln erhalten. Ausb.: 41 mg (82% d. Th.). Der gleiche Versuch in Benzol als L. M. ergab nur 25 mg ausgefallenes Uretidion.

Bei der Darstellung der Urethane wurde versucht, diese Dimerisation zur Abtrennung von überschüssigem Isocyanat zu benützen.

4. 1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-(3)-methanol

a) Die Kondensation von 30,0 g Benzo-cyclooctenon-(3) (172 mM) und 26,0 g Chloressigester (210 mM) in 150 ml Benzol (davon 100 ml abdestilliert) mit 8,3 g Kalium (210 mM) in 250 ml abs. tert. Butanol wurde nach der auf S. 82 beschriebenen Methode durchgeführt.

Die Benzo-cyclooctenyl-(3)-glycidsäure war ein zähes rotes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Decarboxylierung der Glycidsäure begann bei Ggw. von Cu-Pulver bei einer Badtemp. von 65° und verlief lebhaft ab 90°.

Der Benzo-cyclooctenyl-(3)-aldehyd ging bei 152 - 155°/15 mm farblos über. Ausb.: 11,0 g (35% d. Th., bezogen auf Benzo-cyclooctenon-(3)). Im Kolben blieb ein erheblicher Rückstand in Form eines braunen Harzes zurück.

Semicarbazon: Weisse Blättchen aus viel Alkohol vom Schmp. 206 - 207°. Ausb.: 86% d. Th.

4,082 mg	(30456b)	10,270 mg CO ₂	2,833 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₉ ON ₃	(245,32)	Ber. 68,54 % C	7,81 % H
		Gef. 68,66 % C	7,77 % H

Der Aldehyd wurde zur Reinigung in das Semicarbazon übergeführt und dieses, wie auf S. 84 beschrieben, mit 37%iger Formalinlösung wieder zerlegt. Der reine Aldehyd ging bei 90 - 97°/0,001 mm farb-

los über. Ausb.: 83% d. Th., bezogen auf das Semicarbazon.

$$n_D^{22} = 1,5496.$$

Oxim: Farblose Blättchen aus Benzol/Benzin vom Schmp. 141-142°.

3,480 mg (30456a)	9,793 mg CO ₂	2,595 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₇ NO (203, 27)	Ber. 76,81 % C	8,42 % H
	Gef. 76,80 % C	8,35 % H

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Feine tiefgelbe Nadeln aus n-Butanol vom Schmp. 125 - 126°.

1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-(3)-carbonsäure: (Durch Oxydation des Aldehyds mit alkalischer KMnO₄-Lösung). Feines weisses Kristallpulver aus Benzol/Benzin vom Schmp. 110,5 - 111,5°.

4,123 mg (30456c)	11,565 mg CO ₂	2,913 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₆ O ₂ (204, 26)	Ber. 76,44 % C	7,90 % H
	Gef. 76,54 % C	7,90 % H

3-Methyl-1,2-benzo-cycloocten-(1)

1 g Aldehyd wurde in 30 ml Diäthylenglykol unter Zusatz von 4 ml Hydrazinhydrat 1 1/2 Std. lang auf 130° erhitzt. Dann wurde der Kühler entfernt, um überschüssiges Wasser zu verjagen und nach Abkühlung 4 g KOH zugegeben. Die Mischung wurde weitere 2 1/2 Std. auf 210 - 220° erhitzt, wobei das überschüssige Wasser zwischendurch wieder verjagt wurde. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Äther und verd. HCl aufgearbeitet. Der Kohlenwasserstoff wurde i. V. destilliert. Sdp. 140-150° (Badtemp.). Farblose Flüssigkeit. Ausb.: 75% d. Th. $n_D^{20} = 1,5360$. $n_D^{20} = 1,5360$.

4,215 mg (21357)	13,83 mg CO ₂	3,98 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ (174, 27)	Ber. 89,59 % C	10,41 % H
	Gef. 89,54 % C	10,57 % H

Das 3-Methyl-1,2-benzo-cycloocten-(1) war im I. R. -Spektrum mit dem auf S. 93 beschriebenen Kohlenwasserstoff identisch.

b) Reduktion von Benzo-cyclooctenyl-aldehyd mit LiAlH₄

Die Reduktion wurde in der üblichen Weise durchgeführt und das Benzo-cyclooctenyl-methanol i. H. V. destilliert. Es ging bei 95 - 97°/0,002 mm farblos über. Ausbeute: 97% d. Th. $n_D^{18} = 1,5556$.

4,969 mg (15656)	14,91 mg CO ₂	4,18 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ O (190, 27)	Ber. 82,06 % C	9,53 % H
	Gef. 81,89 % C	9,41 % H

Der Alkohol wurde durch Überführung in das Azoat gereinigt und dieses durch 12-stündiges Kochen mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge wieder verseift. Nach der Aufarbeitung mit Äther und Sodalsg. wurde der Alkohol i. H. V. destilliert. Sdp. 95 - 96°/0,002 mm. $n_D^{18} = 1,5548$.

Azoat: Gelbrotes Kristallpulver aus Benzol/Benzin vom Schmp. 128 - 128,5°. Ausb. 90% d. Th.

Tosylat: Feine verfilzte Nadeln aus Benzol/Benzin vom Schmp. 116 - 117°. Ausbeute: 87% d. Th.

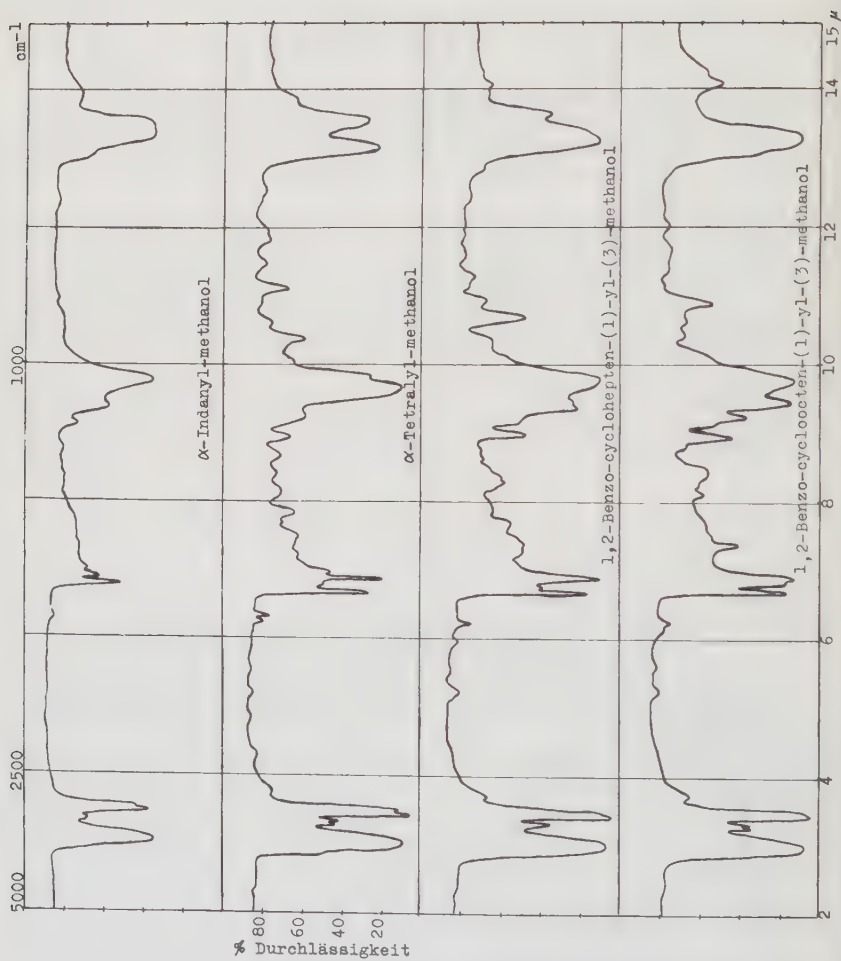
4,911 mg (16656)	12,56 mg CO ₂	3,19 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₄ O ₃ S (344, 45)	Ber. 69,73 % C	7,02 % H
	Gef. 69,79 % C	7,27 % H

IV. 3 -Methyl-1,2-benzo-cyclen-(1)-ole-(3)

1. Versuch zur Darstellung von 3-Methyl-1,2-benzo-cyclohepten-(1)-ol-(3)

Die ätherische Lösung von 15 g Methyljodid wurde langsam zu 3,5 g Magnesiumspänen in 10 ml Äther zugetropft. Dann wurde die Lösung 10 min lang unter Rückfluss gekocht und die Lösung von 11 g Benzosuberone (0,069 M) in 10 ml abs. Äther im Laufe einer halben Stunde zugegeben. Nach beendeter Umsetzung wurde die Reaktionslösung noch 2 Std. lang erwärmt und schliesslich unter Eiskühlung mit wässriger ammoniakalischer Ammonchloridlsg. zersetzt. Die wässrige Schicht wurde entfernt und mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit sehr verdünnter Ammoniaklösung gewaschen, mit Na-Sulfat getrocknet, unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand i. H. V. destilliert. Bei 62 - 90°/0,002 mm ging eine rote Flüssigkeit über, die einen typischen Olefingeruch aufwies. Die Substanz wurde im Wasserstrahlvakuum redestilliert; sie ging bei 102 - 106°/12 mm über. Ausb.: 8,8 g (80% d. Th.). Vorlauf (80 - 102°) und Nachlauf (106 - 115°) bestanden aus einem tiefroten Öl.

Abbildung 8



2. 3-Methyl-1, 2-benzo-cycloocten-(1)-ol-(3) und 3-Methylen-1, 2-benzo-cycloocten-(1)

a) 10 g Benzo-cyclooctenon-(3) wurden in der üblichen Weise mit Methyl-magnesiumjodid in Äther umgesetzt. Nach Hydrolyse mit verd. HCl wurde das Produkt destilliert. Es ging bei 148 - 152°/13 mm als farbloses viskoses Öl über und zeigte im I. R. -Spektrum eine kräftige Hydroxylbande bei 3 μ .

b) Das tert. Carbinol wurde durch zweistündiges Rückflusskochen mit 1 n Schwefelsäure dehydratisiert. Sdp. 111 - 115°/13 mm; farblose Flüssigkeit von typischem Olefengeruch. Gesamtausb.: 9,5 g (95% d. Th.). Das Olefin wurde mehrmals über Natrium destilliert. $n_D^{22} = 1,5516$. Die Bromtitration ergab einen Wert von 97,6% d. Th., berechnet auf eine additionsfähige Doppelbindung.

4,002 mg (111056)	13,30 mg CO ₂	3,31 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₆ (172, 26)	Ber. 90,63 % C	9,36 % H
	Gef. 90,69 % C	9,26 % H

Die Oxydation des Olefins mit KMnO₄ in Aceton ergab Benzo-cyclooctenon-(3), das als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 176-177,5° identifiziert wurde.

c) Bei der Hydrierung mit Palladium-Kohle in Alkohol erfolgte bei Z. T. und Normaldruck eine Wasserstoffaufnahme von 82% d. Th.. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung filtriert, der Alkohol abgezogen und das 3-Methyl-1, 2-benzo-cycloocten-(1) i. V. destilliert. Sdp. 140 - 150°/11 mm (Badtemp.). $n_D^{20} = 1,5400$. Die Substanz liess im I. R. -Spektrum noch die Anwesenheit einer geringen Menge unveränderten Olefins erkennen, jedoch konnte der Hauptbestandteil eindeutig mit dem auf S. 90 beschriebenen Kohlenwasserstoff identifiziert werden.

4,136 mg (22357)	13,60 mg CO ₂	3,64 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ (174, 27)	Ber. 89,59 % C	10,41 % H
	Gef. 89,74 % C	9,85 % H

V. ω -(α -Tetralyl)-alkanole

1. α -Tetralyl-äthanol

Die Darstellung von α -Tetralyl-essigester erfolgte in der von J. v. BRAUN et al. (32) angegebenen Weise. Der Ester wurde mit Li-Alanat zu Tetralyl-äthanol reduziert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 98-115°/0,005 mm. $n_D^{16} = 1,5605$. (Ausbeuten: S. 27).

Das Tosylat konnte nur in öliger Form erhalten werden.

2. α -Tetralyl-propanol

Die Kettenverlängerung des Tetralyl-äthanol zur Tetralyl-propionsäure wurde ebenfalls von J. v. BRAUN (33) beschrieben. Die angegebenen Ausbeuten konnten bestätigt werden.

a) 23 g α -Tetralyl-propionsäure wurden durch 16-stündiges Kochen mit 50 ml abs. Alkohol, 150 ml Benzol und 5 ml konz. Schwefelsäure am Wasserabscheider verestert. Ausb.: 23 g Äthylester als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $110 - 117^{\circ}/0,005$ mm.

23 g α -Tetralyl-propionsäure-äthylester wurden in der üblichen Weise mit Li-Alanat reduziert. Es wurden 18 g α -Tetralyl-propanol erhalten und über das Azoat gereinigt. Farblose viskose Flüssigkeit vom Sdp. $114 - 117^{\circ}/0,002$ mm. $n_D^{19} = 1,5496$.

Azoat: Gelbrotes Kristallpulver vom Schmp. $61 - 62^{\circ}$.

4,452 mg (11557b)	12,81 mg CO ₂	2,62 mg H ₂ O
C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ (398, 48)	Ber. 78,36 % C	6,58 % H
	Gef. 78,52 % C	6,59 % H

p-Nitrobenzoat: Fast farblose Nadeln aus Benzin vom Schmp. $61 - 62^{\circ}$.

4,177 mg (21557b)	10,82 mg CO ₂	2,51 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₁ O ₄ N (339, 38)	Ber. 70,78 % C	6,24 % H
	Gef. 70,69 % C	6,72 % H

Das Tosylat konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

b) Tetrahydro-perinaphthan

6,1 g α -Tetralyl-propionsäure wurde nach der Methode von R. C. GILMORE und W. J. HORTON (34) in einem Gemisch von 130 g P₂O₅ und 90 ml konz. Phosphorsäure eine Std. lang auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Abkühlen wurde in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Phase wurde mit Sodalsg. gewaschen und anschliessend getrocknet. Das L. M. wurde abdestilliert und das Tetrahydro-perinaphthanon aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Schmp: $71 - 72^{\circ}$ (Lit. 72° (33)). Leicht gelbliche Nadeln. Ausb.: 5,3 g (90% d. Th.).

Semicarbazon: Leicht gelbliches Kristallpulver aus Alkohol, vom Schmp. $232 - 233^{\circ}$ (Lit.: 235° (33)).

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon: Tiefrotes Kristallpulver aus Alkohol, Schmp. 236 - 238°.

5 g Tetrahydro-perinaphthanon wurden in der üblichen Weise mit 5 ml Hydrazin-Hydrat in 100 ml Diglykol und 10 g KOH reduziert. Der entstandene Kohlenwasserstoff wurde im Mikrokölbchen destilliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 155 - 160°/10 mm (Badtemp.). Ausb.: 3, 2 g (65% d. Th.).

Die Substanz war im I. R.-Spektrum (S. 115) und im chemischen Verhalten mit dem Produkt der Formolyse von Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat (ohne Zusatz von Na-Formiat) identisch.

VI. Cyclanole

1. a) Cyclohexyl-methanol (35) wurde durch Grignard-Kondensation von Cyclohexyl-magnesiumchlorid mit Formaldehyd erhalten (Ausb.: 75% d. Th.) und über das krist. p-Nitrobenzoat gereinigt.

p-Nitrobenzoat: Hellgelbe Nadeln aus Benzin vom Schmp. 67-67,5°.

Tosylat: Farblose, derbe Nadeln aus Benzin vom Schmp. 31,5 - 32,5°. Ausb.: 75% d. Th.

4, 490 mg (30357)	10, 31 mg CO ₂	2, 99 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₀ O ₃ S (268, 36)	Ber. 62,66 % C	7, 51 % H
	Gef. 62,66 % C	7, 45 % H

b) Die Reinigung von Cycloheptanol (36) erfolgte über das krist. p-Nitrobenzoat vom Schmp. 40,5 - 41,5°.

c) 1-Methyl-cyclohexanol-(1) (37) wurde durch Umsetzung von Cyclohexanon mit Methyl-magnesiumjodid und Hydrolyse mit ammoniakalischer Ammonchloridlsg. in einer Ausbeute von 86% d. Th. erhalten. Sdp. 57°/11 mm; Schmp. 25 - 26°. (Lit.: 24 - 25°).

2. a) Cyclooctyl-methanol (70)

Der methylverzweigte primäre Alkohol der Achtringreihe wurde durch Umsetzung von Cyclooctyl-magnesiumchlorid mit Formaldehyd analog (35) dargestellt. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 113 - 115°/15 mm. Ausb.: 60% d. Th. Der Alkohol wurde über das p-Nitrobenzoat gereinigt. $n_D^{20} = 1,4831$.

p-Nitrobenzoat: Hellgelbe Nadeln aus Benzin vom Schmp. 35 - 35,5°.

Phenyl-urethan: Farblose Nadeln aus Benzol/Benzin vom Schmp. 49 - 50° (Lit.: 49 - 50° (70)).

Das Tosylat konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

b) Cyclononanol

Der Sdp. des aus reinem Cyclononanon-Semicarbazon vom Schmp. $183 - 184^{\circ}$ (Lit. 183° (38)) durch Spaltung und Reduktion mit Li-Alanat dargestellten sekundären Alkohols betrug $110 - 114^{\circ}/11 \text{ mm}$ (Lit. $115 - 119^{\circ}/15 \text{ mm}$ (38)). $n_D^{20} = 1,4900$.

c) 1-Methyl-cycloocten-(1) (39)

10 g Cyclooctanon wurden in der üblichen Weise mit einem geringen Überschuss Methyl-magnesiumjodid umgesetzt und das Reaktionsprodukt ohne Reinigung des recht instabilen tert. Alkohols bei Normaldruck destilliert. Dabei erfolgte eine vollständige Wasserabspaltung. Das Olefin wurde über Natrium rektifiziert. Sdp. $161,5^{\circ}/720 \text{ mm}$. Farblose Flüssigkeit. $n_D^{19} = 1,4712$ (Lit. $n_D^{20} = 1,4710$). Ausbeute: 8,5 g (85% d. Th.).

C. DIE FORMOLYSE DER TOSYLATE

I. Die präparative Formolyse

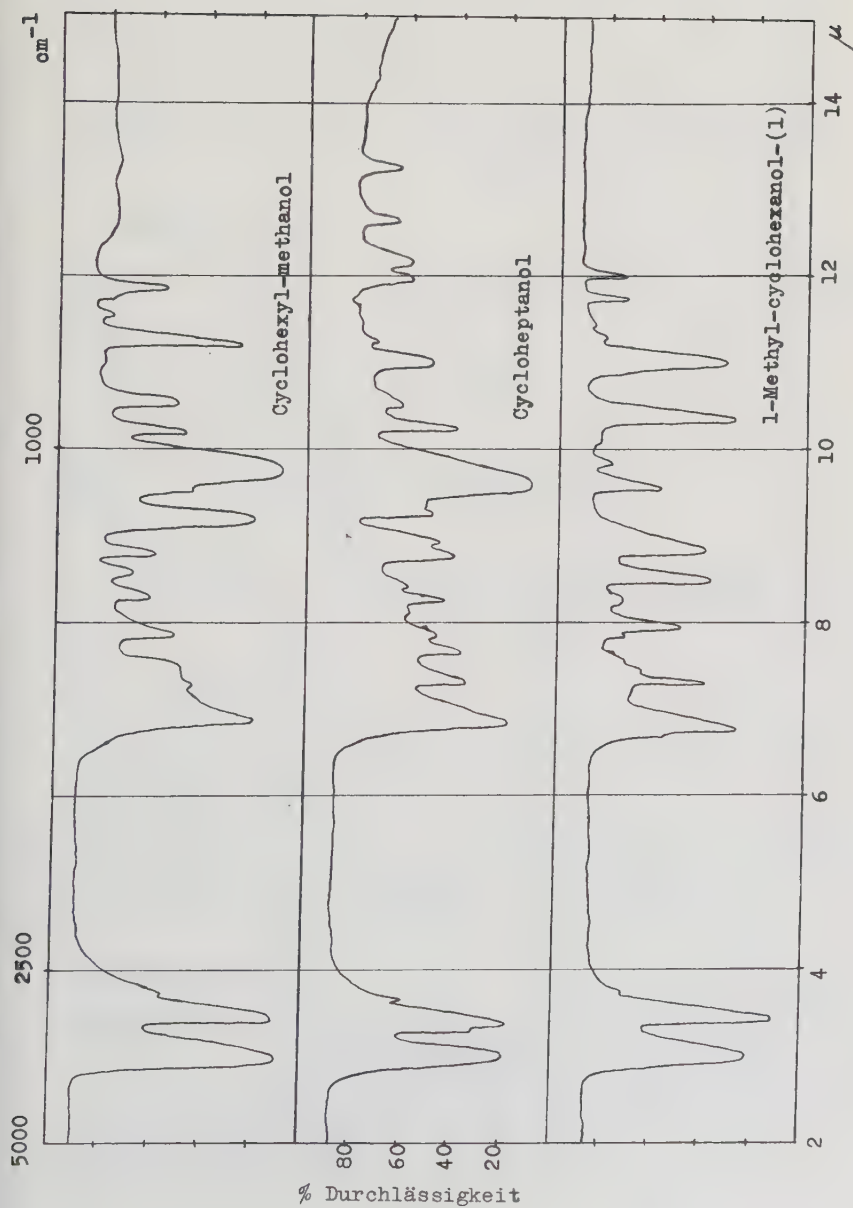
Es wurde reine Ameisensäure (Merck, 96 - 100%) von der pyknometrisch ermittelten Dicht $d_{\text{kor.}} = 1,2164$ (bei 20°) verwendet, was einem Gehalt von 96,5% HCOOH entspricht.

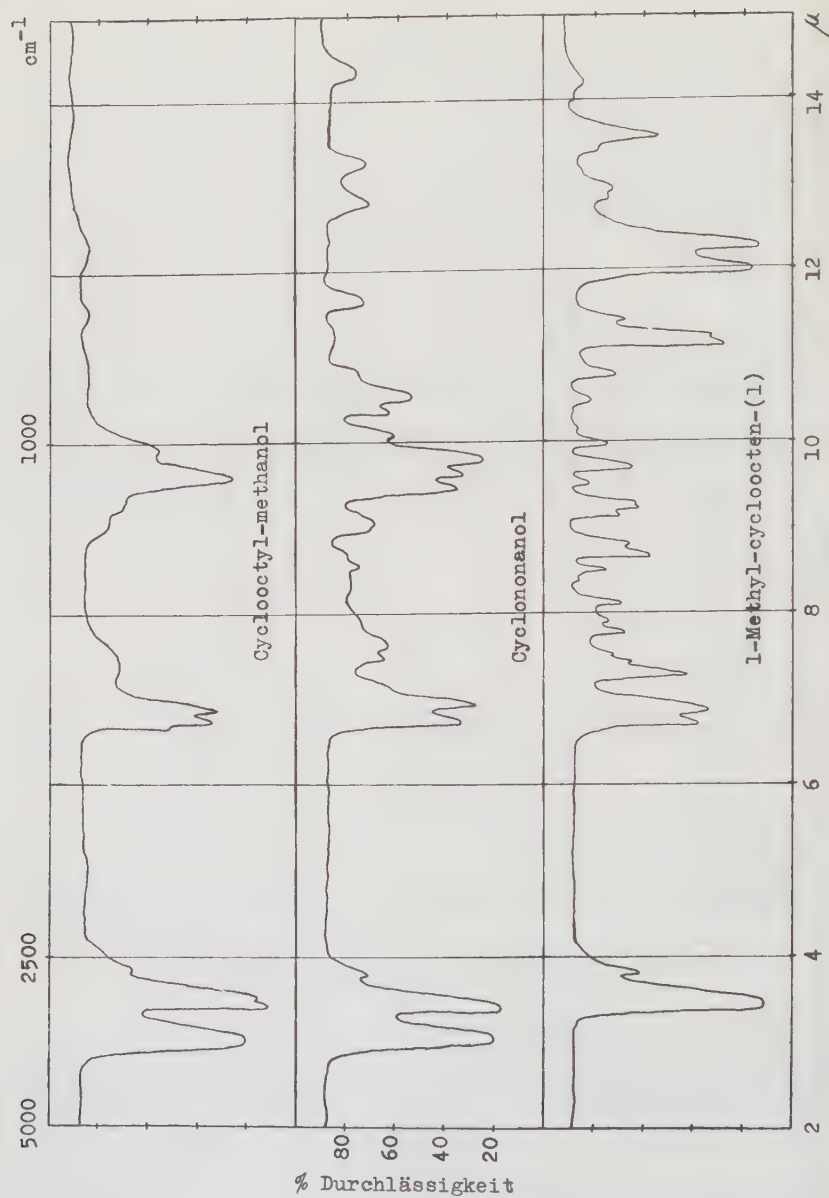
Standardmethode der präparativen Formolyse

10 mM Tosylat wurden in der zwanzigfachen Gewichtsmenge Ameisensäure in einem mit Korkstopfen versehenen Erlenmeyerkolben aufgeschlämmt bzw. gelöst und bei einer Temp. von 6 bis 65° 10 Std. bis 14 Tage lang (je nach der Reaktionsgeschwindigkeit des Tosylats) stehen gelassen. Auch die wenig löslichen Tosylate lösten sich im Laufe der Solvolyse vollständig auf.

Zur Aufarbeitung wurde die Lösung in einen Scheidetrichter gegossen, mit der gleichen Menge Äther und der fünffachen Menge Wasser versetzt und ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wurde zweimal mit Wasser, anschliessend mit 1 n Natronlauge bis zur alkalischen

Abbildung 9





Reaktion und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand mit 25 ml 5%iger methyl-alkoholischer Kalilauge zur Verseifung des Formiats bei Z. T. über Nacht stehen gelassen.

Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na-Sulfat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Mikrokölbchen vollständig destilliert.

Bei sorgfältigem Arbeiten liess sich so eine Ausbeute von 90 - 95% d. Th. erreichen.

Die Analyse der Solvolysenprodukte erfolgte auf infrarot-spektroskopischem Weg (S. 19).

1. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-tosylate

a) α -Tetralyl-tosylat (S. 72)

Das Tosylat war ölig; es wurde nach der von E. RAUENBUSCH (12) angegebenen trockenen Methode dargestellt.

Formolyse bei 6⁰ (12 Std.)

Im Solvolysengemisch konnte auf infrarot-spektroskopischem Wege qualitativ nur α -Tetralol und 1,2-Dihydronaphthalin nachgewiesen werden.

1) Zur quantitativen Messung geeignete Banden der Reinsubstanzen:

α α -Tetralol:

9,36 μ , E = 0,574 (die Basislinie wurde an dem Minimum bei 9,06 μ waagrecht angelegt); C = 412,5 mg/5 ml Lösung.

Lösungsmittel: Cyclohexan.

β 1,2-Dialin:

14,50 μ , E = 0,535 (die Basislinie wurde an dem Minimum bei 14,15 μ waagrecht angelegt); C = 409 mg/5 ml Lösung.

Lösungsmittel: Cyclohexan.

2) Solvolysengemisch:

Einwaage:	404 mg		
gefunden :	274 mg α -Tetralol	E = 0,381	68%
	104 mg 1,2-Dialin	E = 0,136	26%

b) 1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-(3)-tosylat (S. 73)

Formolyse bei Z. T. (12 Std.)

Im Formolysengemisch konnte qualitativ die Anwesenheit von Benzo-cyclooctenol-(3) und Benzo-cyclooctadien-(1, 3) nachgewiesen werden.

1) Zur quantitativen Messung geeignete Banden der Reinsubstanzen:

α) Benzo-cyclooctenol-(3):

9, 28 μ E = 0, 472, C = 404 mg/5 ml Lösung. L. M.: Benzol.

β) Benzo-cyclooctadien-(1, 3):

11, 22 μ E = 0, 084, C = 402 mg/5 ml Lösung. L. M.: Benzol.

2) Formolysengemisch:

Einwaage:	400 mg	
gefunden :	135 mg Benzo-cyclooctenol-(3)	E = 0, 158 34%
	239 mg Benzo-cyclooctadien	E = 0, 050 60%

c) Umsetzung von Benzo-cyclooctenol-(3) in Ameisensäure bei Gegenwart von p-Toluol-sulfonsäure

1, 76 g Benzo-cyclooctenol-(3) (10 mM) und 1, 72 g wasserfreie p-Toluol-sulfonsäure (10 mM) (i. H. V. destilliert) wurden in 60 ml Ameisensäure gelöst und über Nacht bei Z. T. stehen gelassen, dann in der üblichen Weise aufgearbeitet und mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge bei Z. T. verseift. Schon vor der Verseifung war ein deutlicher Olefengeruch wahrnehmbar.

Einwaage:	347 mg	
gefunden :	234 mg Benzo-cyclooctenol-(3)	E = 0, 273 67, 5%
	109 mg Benzo-cyclooctadien	E = 0, 023 31, 4%

Bei Wiederholungen dieser Versuche (a), b) und c)) zeigte es sich, dass die Zusammensetzung des Solvolysengemisches sehr stark von der Temperatur und der Reaktionsdauer abhängt. Auch der Wassergehalt der Ameisensäure spielt eine wesentliche Rolle. Bei nur geringfügig veränderten Reaktionsbedingungen entstanden sehr verschiedenen zusammengesetzte Gemische von α -Alkohol und Olefin. Auch α -Tetralol ging unter den bei c) angeführten Reaktionsbedingungen langsam in das entsprechende Olefin (1, 2-Dialin) über.

Zusammenfassung und Ausbeuten vgl. Tab 4 (S. 30).

2. 1, 2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(4)-tosylate

a) β -Tetralyl-tosylat (S. 76)

Die Reaktion wurde wegen der Empfindlichkeit der Produkte durch 40-stündiges Stehenlassen bei 20° unter Stickstoff durchgeführt. Während der Formolyse schied sich an der Oberfläche der Lösung eine

mit steigender Alkalität abnehmende Menge einer polymeren Substanz ab. Die Verseifung des rohen Formolysengemisches wurde mit Li-Alanat vorgenommen. Die Produkte gingen farblos bei $90 - 114^{\circ}/11 \text{ mm}$ (Badtemp.) über.

Wegen der ungünstigen Lage der Banden von α - und β -Tetralol muss mit einer Fehlerstreuung von $\pm 5\%$ gerechnet werden. Die Anwesenheit von α -Tetralol im Gemisch war qualitativ gut an einer Bande bei $12,94\mu$ zu erkennen, die jedoch in den meisten Fällen nicht zu einer quantitativen Bestimmung herangezogen werden konnte. Da jedoch α - und β -Tetralol bei $10,38\mu$ eine gemeinsame Bande von vergleichbarer Intensität besitzen, konnte die ungefähre Menge von α -Tetralol aus der Differenz bestimmt werden.

Zur genaueren Bestimmung der Komponenten war es nötig, die aus der in der üblichen Weise in Lösung (Cyclohexan) durchgeführte Analyse zu ergänzen. Zu diesem Zweck wurde das in einer Fixküvette (konstante Schichtdicke) erhaltene Filmspektrum des Reaktionsgemisches mit dem einer künstlichen Mischung verglichen. Als Grundlage für die Zusammensetzung des ersten Testgemisches für die Filmanalyse wurden zweckmässig die in der Lösungsanalyse gefundenen Werte benützt. Die spektrale Übereinstimmung war dann in den meisten Fällen befriedigend. Waren Abweichungen vorhanden, so wurde die Zusammensetzung des Testgemisches solange variiert, bis dieses ein mit dem Reaktionsgemisch identisches Filmspektrum lieferte.

1) Reinsubstanzen

α) β -Tetralol:

a) $13,88\mu$ $E = 0,342$ $C = 202 \text{ mg}/2 \text{ ml Lösung}$

b) $10,38\mu$ $E = 0,363$ (L. M.: Cyclohexan)

(Bande b) wurde nur zur näherungsweisen Bestimmung von α -Tetralol nach der Differenzmethode benützt).

β) 1,2-Dialin:

$14,49\mu$ $E = 0,521$ $C = 200 \text{ mg}/2 \text{ ml Lösung (Cyclohexan)}.$

γ) 1,4-Dialin:

$15,04\mu$ $E = 0,570$ $C = 198 \text{ mg}/2 \text{ ml Lösung (Cyclohexan)}.$

δ) α -Tetralol:

a) $12,94\mu$ (nur für den qualitativen Nachweis brauchbar).

b) $10,38\mu$ $E = 0,555$ $C = 199 \text{ mg}/2 \text{ ml Lösung (Cyclohexan)}.$

(Aus Bande b) wurde die Summe von α - und β -Tetralol bestimmt).

2) Formolysengemische α) Formolyse ohne Zusatz von Formiat

Einwaage:	203 mg			
gefunden :	89 mg β -Tetralol	E	= 0,151	44%
	12 mg 1,2-Dialin	E	= 0,031	6%
	26 mg 1,4-Dialin	E	= 0,075	13%
	75 mg α -Tetralol	E _{diff.}	= 0,209	37%

 β) Formolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Formiat

Einwaage:	200 mg			
gefunden :	68 mg β -Tetralol	E	= 0,115	34%
	44 mg 1,2-Dialin	E	= 0,115	22%
	46 mg 1,4-Dialin	E	= 0,1325	23%
	42 mg α -Tetralol	E _{diff.}	= 0,117	21%

 γ) Formolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Formiat

Einwaage:	202 mg			
gefunden :	74 mg β -Tetralol	E	= 0,125	37%
	39 mg 1,2-Dialin	E	= 0,102	19%
	38 mg 1,4-Dialin	E	= 0,109	19%
	51 mg α -Tetralol	E _{diff.}	= 0,142	25%

 δ) Umsetzung von β -Tetralol mit 1 Äquival. p-Toluol-sulfonsäure in Ameisensäure

24-stündiges Erwärmen auf 50°.

Einwaage:	203 mg			
gefunden :	187 mg β -Tetralol	E	= 0,317	92%
	15 mg 1,2-Dialin	E	= 0,039	8%

Wurden die Formolysen bei höherer Temperatur durchgeführt, so konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden.

Die Analysenwerte und die Ausbeuten an flüchtigen Produkten sind in Tab. 5 (S. 33) zusammengefasst.

 b) Benzo-cyclohepten-(1)-yl-(4)-tosylat (S. 77)

Formolyse bei 20° (20 Std.).

Das Produkt hatte einen Schmp. von 71 - 72,5°; der Misch-Schmp. mit Benzo-cycloheptenol-(4) zeigte keine Depression.

1) 1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-ol-(4):

10,77 μ , E = 0,466, C = 405 mg/5 ml Lösung (Benzol).

2) Solvolyseprodukt: (ohne Zusatz von Formiat)

Einwaage: 404 mg

gefunden: 400 mg Benzo-cycloheptenol-(4) E = 0,4595 99%

c) 1,2-Benzo-cycloocten-(1)-yl-(4)-tosylat (S. 78).

Formolyse bei Z. T. (12 Std.), ohne Zusatz von Na-Formiat.

1) Benzo-cyclooctenol-(4):

a) 10,30 μ , E = 0,286 C = 401,5 mg/5 ml Lsg. (Cyclohexan).

b) 12,50 μ , E = 0,104

2) Solvolyseprodukt:

Einwaage: 400 mg

gefunden: a) 396 mg Benzo-cyclooctenol-(4) E = 0,281 99%

b) 394 mg Benzo-cyclooctenol-(4) E = 0,102 98,5%

$n_D^{22} = 1,5569$.

Chemische Identifizierung des Formolyseprodukts:

Der bei der Formolyse entstandene Alkohol konnte mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin in 92%iger Ausbeute in das 3,5-Dinitrobenzoat übergeführt werden. Der Schmp. betrug nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin 123 - 123,5°. Der Misch-Schmp. mit einem authentischen Präparat zeigte keine Depression.

3. 1,2-Benzo-cyclen-(1)-yl-(3)-methyl-tosylatea) α -Indanyl-methyl-tosylat (S. 81).

Die Formolyse wurde aus den bei β -Tetralyl-tosylat angegebenen Gründen durch 14-tägiges Stehen bei 20° durchgeführt. Aufarbeitung, Analysenmethode und Reinsubstanzen siehe S. 100. Die Reaktionsprodukte gingen bei 125 - 140°/11 mm farblos über.

α -Indanyl-methanol besitzt im Bereich von 2 bis 25 μ keine zur quantitativen Bestimmung geeignete Bande. Eine starke und breite Bande von 9,25 bis 10 μ fällt mit dem Absorptionsgebiet von β -Tetralol zusammen, bei dem diese Bande allerdings etwas schmaler ist. α -Indanyl-methanol konnte daher nur zusammen mit β -Tetralol aus der Hydroxylbande bei 3 μ ungefähr bestimmt werden; der qualitative Nachweis konnte aufgrund einer Bandenverbreiterung zwischen 9 und 10 μ ,

sowie aus dem Absorptionsbild zwischen 13 und 15μ geführt werden. Die genaue Bestimmung erfolgte schliesslich wieder mit Hilfe von Testgemischen im Filmspektrum bei konstanter Schichtdicke.

1) α -Indanyl-methanol:

$3,0\mu$ E = 0,722, C = 202 mg/2 ml Lsg. (Cyclohexan).

2) Formolysengemische:

α) Formolyse ohne Zusatz von Formiat.

Einwaage:	203 mg		
gefunden :	190 mg β -Tetralol	E = 0,322	94%
	12 mg 1,2-Dialin	E = 0,033	6%

β) Formolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Formiat.

Einwaage:	198 mg		
gefunden :	179 mg β -Tetralol	E = 0,303	91%
	14 mg 1,2-Dialin	E = 0,0365	7%

γ) Formolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Formiat. "

Einwaage:	199 mg		
gefunden :	167 mg β -Tetralol	E = 0,283	84%
	23 mg 1,2-Dialin	E = 0,060	12%

Die Anwesenheit einer geringen Menge 1,4-Dialin wurde nachgewiesen; eine quantitative Bestimmung war jedoch nicht möglich (ca. 3%).

Für die Anwesenheit von α -Indanyl-methanol konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden; allerdings liegt eine Menge von weniger als 5% im Gemisch, wie ein Testversuch zeigt, bereits unter der Grenze der Nachweisbarkeit. Die Bildung von Dihydro-benzofulven (S. 81) im flüchtigen Reaktionsprodukt kann dagegen sicher ausgeschlossen werden, da es sich durch eine starke Bande bei $13,95\mu$ schon in kleinen Mengen bemerkbar machen müsste.

Die Analysenwerte und die Ausbeuten der flüchtigen Reaktionsprodukte sind in Tab. 6 (S. 39) zusammengefasst.

b) α -Tetralyl-methyl-tosylat (S. 84)

Formolyse bei 40° (40 Std.).

1) Reinsubstanzen:

α) α -Tetralyl-methanol:

a) $10,37\mu$ E = 0,128, C = 407 mg/5 ml Lsg. (Benzol).

b) $11,10\mu$ E = 0,123

β) Benzo-cycloheptenol-(4) siehe S. 103.

2) Testgemische:

α) Einwaage: 366 mg Benzo-cycloheptenol-(4)
70 mg α-Tetralyl-methanol
gefunden : 366 mg Benzo-cycloheptenol-(4) E = 0,4195

Die beiden Banden von α-Tetralyl-methanol konnten zwar nicht vermessen werden, waren jedoch als kleine Buckel qualitativ zu erkennen.

β) Einwaage: 370 mg Benzo-cycloheptenol-(4)
44 mg α-Tetralyl-methanol
gefunden : 372 mg Benzo-cycloheptenol-(4) E = 0,428

Die Banden von α-Tetralyl-methanol machten sich nur als ganz schwache Veränderungen im Kurvenverlauf bemerkbar. Eine quantitative Vermessung war nicht möglich.

3) Formolysengemische:

α) Formolyse ohne Zusatz von Formiat.
Neben Benzo-cycloheptenol-(4) war die Anwesenheit einer zweiten Substanz nicht erkennbar. Roh-Schmp. 71 - 72, 5°.

Einwaage: 403 mg
gefunden : 401 mg Benzo-cycloheptenol-(4) E = 0,463 99,5%

β) Formolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Formiat.

Im I. R. -Spektrum wurden qualitativ nur die Banden von Benzo-cycloheptenol-(4) festgestellt, jedoch konnte aufgrund geringer Abweichungen vom Spektrum der Reinsubstanz bei 10,37μ und 11,10μ die Anwesenheit von weniger als 10% α-Tetralyl-methanol nicht ausgeschlossen werden.

Roh-Schmp. 66 - 70°

Einwaage: 403 mg
gefunden : 372 mg Benzo-cycloheptenol-(4) E = 0,428 92,3%

γ) Formolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Formiat.

Die Anwesenheit von α-Tetralyl-methanol macht sich in einer ganz leichten Krümmung bei 10,37μ und 11,10μ bemerkbar (weniger als 11%). Roh-Schmp. 60 - 68°.

Einwaage: 401 mg
gefunden : 365 mg Benzo-cycloheptenol-(4) E = 0,420 90,2%

c) 1, 2-Benzo-cyclohepten-(1)-yl-(3)-methyl-tosylat (S. 87)
Formolyse bei 50° (48 Std.).

1) Reinsubstanzen:

α) Benzo-cycloheptenyl-methanol:

10, 70 μ E = 0, 125, C = 390 mg/5 ml Lsg. (Cyclohexan).

β) Benzo-cyclooctenol-(4) : siehe S. 103.

2) Testgemisch:

Einwaage:	403 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	
	6 mg Benzo-cycloheptenyl-methanol	
gefunden :	a) 422 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0, 301
	b) 402 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0, 104

Die Bande von Benzo-cycloheptenyl-methanol bei 10, 7 μ war bei dieser Konzentration noch nicht erkennbar.

3) Formolysengemische:

Im I. R. -Spektrum der Reaktionsprodukte (α), β) und γ)) konnte qualitativ nur Benzo-cyclooctenol-(4) erkannt werden.

α) Formolyse ohne Zusatz von Formiat.

Einwaage:	400 mg	
gefunden :	a) 402 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0, 287 100, 5%
	b) 398 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0, 103 99, 5%

$n_D^{22} = 1, 5576.$

β) Formolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Formiat.

Einwaage:	405 mg	
gefunden :	a) 407 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0, 290 100, 5%
	b) 402 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0, 150 99, 3%

$n_D^{22} = 1, 5572.$

γ) Formolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Formiat.

Einwaage:	406 mg	
gefunden :	a) 404 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0, 288 99, 5%
	b) 405 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0, 105 99, 8%

$n_D^{22} = 1, 5573.$

Darstellung von grösseren Mengen Benzo-cyclooctenol-(4)

242 g Benzo-cycloheptenyl-methyl-tosylat (0,735 M) wurden unter Zugabe von 50 g Na-Formiat (0,735 M) in 2,5 l Ameisensäure gelöst und 30 Std. lang auf dem Wasserbad auf 65 - 70° erwärmt. Die Ameisensäure wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand nach Aufarbeitung mit Sodalsg. und Äther mit 500 ml 10%iger methylalkoholischer Kalilauge bei Z.T. verseift. Das Formolysenprodukt ging bei 102 - 112°/0,01 mm farblos über. Ausb.: 122,5 g (95% d. Th.). $n_D^{22} = 1,5572$. Das I.R.-Spektrum der Substanz war mit dem des reinen Benzo-cyclooctenols-(4) völlig identisch. Fremde Banden (Olefin) konnten nicht gefunden werden.

d) 1,2-Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat (S.91)

Formolyse bei 65° (60 Std.).

α) Formolyse ohne Zusatz von Formiat

Während der Formolyse schied sich an der Oberfläche der Lösung ein farbloses Öl ab, das bei der Aufarbeitung in methylalkoholischer Kalilauge nur zum Teil löslich war.

Die Substanz ging i. H. V. bei 90 - 110°/0,05 mm (Badtemp.) über und wurde im Wasserstrahlvakuum redestilliert. $n_D^{23} = 1,58628$.

Konstitutionsaufklärung des Formolysenprodukts

1) Eine Probe der Substanz wurde mit Azoylchlorid in Pyridin nach der auf S.75 beschriebenen Methode umgesetzt. Nach der Aufarbeitung konnte das Produkt unverändert wieder zurückgewonnen werden.

4,698 mg (20756)	15,56 mg CO ₂	3,92 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₆ (176,26)	Ber. 90,63 % C	9,36 % H
	Gef. 90,39 % C	9,34 % H

Im I.R.-Spektrum deutete auch das vollständige Fehlen der Hydroxylbande bei 3 μ auf das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs hin (Abb.11).

Eine Probe des Kohlenwasserstoffs wurde in Alkohol gelöst und einige Tropfen verdünnter KMnO₄-Lsg. zugegeben. Die Lösung wurde im Laufe einiger Minuten unter Abscheidung von Braunstein entfärbt. Eine zum Vergleich in derselben Weise durchgeführte Oxydation von Benzo-cyclooctadien ergab eine momentane Entfärbung bei Zugabe verdünnter Permanganatlösung.

In ähnlicher Weise reagierte Brom in Chloroform oder CS₂ nur in geringem Ausmass unter Entfärbung mit der Substanz, während Benzo-cyclooctadien das Halogen sofort verbrauchte.

2) Eine Probe der Substanz wurde in einigen ml Essigester gelöst und nach kurzem Durchleiten eines Gemisches von Sauerstoff und 4% Ozon mit Wasserstoff-peroxyd-Lsg. und schwefliger Säure aufgearbeitet. Eventuell entstandene saure Bestandteile wurden durch Ausschütteln mit Sodalsg. entfernt; nach dem Ansäuern konnten allerdings keine sauren Produkte isoliert werden. Die ätherische Lösung wurde eingedampft und in der Siedehitze mit einer schwefelsauren Lösung von 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin in Alkohol umgesetzt. Nach Abkühlen der Lsg. wurden nur braune ölige Schmierungen gefunden, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

3) Vergleichssubstanzen

Das Produkt war, wie das I.R.-Spektrum zeigte, weder mit dem auf S.93 beschriebenen 3-Methylen-1, 2-benzo-cycloocten-(1) identisch, noch mit dem zum Vergleich nach COOK und HEWETT (42) aus 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) (71) durch sechsstündiges Erwärmen mit P_2O_5 auf 200 - 220° dargestellten 2, 3-Benzo-bicyclo-[1, 3, 3]-nonen-(2) (vgl. Anm. S.109).

Auch die Derivate des Benzo-bicyclo-nonenons-(4) (42) zeigten Eigenschaften, die von denen der weiter unten beschriebenen Carbonylverbindung verschieden waren;

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon: Rotes Kristallpulver aus Alkohol vom Schmp. 193 - 195°. Misch-Schmp. mit dem 2, 4-Dinitro-phenylhydrazon des durch Oxydation des Solvolysenprodukts entstandenen unbekannten Ketons (s.u.): 175 - 185°.

4,696 mg (201156b)	10,67 mg CO_2	2,20 mg H_2O
$C_{19}H_{18}O_4N_4$ (366, 37)	Ber. 62,28 % C	4,95 % H
	Gef. 62,17 % C	5,11 % H

Das UV-Spektrum ist auf S.41 abgebildet.

Semicarbazon: Leicht gelbliches Kristallpulver aus Alkohol vom Schmp. 219 - 221° (Lit. 222 - 224°).

Das reine Benzo-bicyclo-nonenon wurde aus dem Semicarbazon durch Erhitzen mit starker wässriger Oxalsäure in Freiheit gesetzt. Es ging bei einer Badtemp. von 100 - 115°/0,001 mm leicht gelblich über. (Lit. 108 - 110°/0,2 mm).

4) Oxydation des Formolysenprodukts

100, 2 mg des Kohlenwasserstoffs wurden in 20 ml Eisessig gelöst und nach portionsweiser Zugabe von 1 g CrO_3 12 Std. lang bei Z. T. stehen gelassen. Bei der Zugabe des Oxydationsmittels erwärmte

sich die Lösung. Schliesslich wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad noch 2 Std. lang erwärmt, in Wasser gegossen und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser und Sodalsg. gewaschen (saure Bestandteile konnten nur in Form einer sehr geringen Menge schmieriger brauner und nicht näher identifizierter Flocken gefasst werden), getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin umgesetzt. Nach Erkalten der Lösung wurde das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon aus viel Alkohol mehrmals umkristallisiert; es wurde als rotes Kristallpulver vom Schmp. 235 - 237° erhalten. Ausb.: 66 mg (31% d. Th.). Das UV-Spektrum ist aus Abb. 1, S.41 ersichtlich.

4,389 mg (81056)		10,00 mg CO ₂	1,92 mg H ₂ O
4,582 mg		10,41 mg CO ₂	2,05 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₁₈ O ₄ N ₄ (366,37)	Ber.	62,28 % C	4,95 % H
	Gef.	62,18 % C	4,90 % H
		62,00 % C	5,01 % H
4,243 mg	Ber.	15,30 % N	
0,556 ml N ₂ 22°/763	Gef.	15,23 % N	

Auf dem gleichen Wege wurde das Semicarbazon dargestellt; Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 231 - 233°. Leicht gelbliches Kristallpulver. Ausbeute: 22% d. Th.

4,292 mg (10157)		10,923 mg CO ₂	2,800 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₇ ON ₃ (243,30)	Ber.	69,10 % C	7,05 % H
	Gef.	69,45 % C	7,32 % H

Durch Erhitzen mit wässriger Oxalsäure wurde eine geringe Menge des freien Ketons erhalten. Fast farblose Nadeln aus Petroläther vom Schmp. 71 - 72°.

Anm. (S.108); Wenn die Umsetzung des tert. Carbinols mit P₂O₅ unter den von COOK und HEWETT (42) angegebenen Bedingungen (1/2-stündiges Erhitzen mit P₂O₅ auf 150°) vorgenommen wurde, konnte nur Benzyliden-cyclohexan gefasst werden (Sdp. 120 - 130°/13 mm (Badtemp.)), das Brom in Chloroform momentan entfärbte und das nach Oxydation mit KMnO₄ in Aceton bei Z. T. zu Benzoesäure und Cyclohexanon führte. Letzteres wurde als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert; gelbe Blättchen aus n-Butanol vom Schmp. 156 - 157°; der Misch-Schmp. mit einem authentischen Produkt ergab keine Depression.

Oxydativer Abbau des Formolysenprodukts

150 mg des Kohlenwasserstoffs wurden in 10 ml Pyridin gelöst und nach Zusatz von 2 ml 2 n NaOH und 4 ml Wasser auf dem Dampfbad erwärmt. In der Hitze wurde fein pulverisiertes KMnO_4 portionsweise eingetragen, bis die violette Farbe zwei Std. lang erhalten blieb. Das Pyridin wurde schliesslich durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser vertrieben, der Rückstand in ein Kölbchen gespült, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und durch Einleiten von SO_2 in Lösung gebracht. Die wässrige Lösung wurde 50 Std. lang mit Äther perforiert, die ätherische Lösung getrocknet und das L. M. abdestilliert. Der feste Rückstand (Schmp. $190 - 192^\circ$) wurde ohne weitere Reinigung mit ätherischer Diazomethan-Lsg. verestert und das Produkt aus wenig Methanol umkristallisiert. Schmp. $100 - 101^\circ$. Eine authentische Probe von 1, 2, 3-Benzol-tricarbonsäure-trimethylester schmolz bei $100,5 - 101,5^\circ$. Der Misch-Schmp. ergab keine Depression.

Dehydrierung des Formolysenprodukts

240 mg des Kohlenwasserstoffs wurden zusammen mit 50 mg Palladium-Kohle im Metallbad erhitzt. Bereits bei 150° begann eine lebhaft Reaktion, nach deren Abklingen auf $220 - 230^\circ$ aufgeheizt wurde. Die Wasserstoffentwicklung liess schon nach $1\frac{1}{2}$ Std. stark nach und war nach 3 Std. praktisch beendet. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen, filtriert und das L. M. verjagt. Der Rückstand erstarrte kristallin. Rohausb.: 85% d. Th. Farblose Blättchen aus Methanol vom Schmp. $60 - 61^\circ$.

3,604 mg (15357a)	12,184 mg CO_2	2,291 mg H_2O
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ (168, 23)	Ber. 92,85 % C	7,24 % H
	Gef. 92,35 % C	7,16 % H

Pikrat: Orangegelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. $148 - 149^\circ$.

3,461 mg	7,302 mg CO_2	1,146 mg H_2O
$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ (397, 34)	Ber. 57,50 % C	3,82 % H
	Gef. 57,57 % C	3,76 % H

Styphnat: Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. $159 - 160^\circ$.

1, 3, 5-Trinitrobenzolat: Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. $159 - 160^\circ$.

Die Synthese von Tetrahydro-perinaphthan nach J. v. BRAUN et al. (33) ist auf S.94 beschrieben. Der aus der Formolyse entstandene Kohlenwasserstoff war mit dem zum Vergleich dargestellten Tetrahydro-perinaphthan in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften identisch.

Im Formolysenprodukt konnte mit Hilfe der I. R. -Analyse noch eine geringe Menge des auf S.112 beschriebenen 1,2-Benzo-cyclononadiens nachgewiesen werden, dessen quantitative Bestimmung jedoch wegen der geringen Intensität der Banden nicht möglich war.

Quantitative Analyse des Formolysenprodukts

Tetrahydro-perinaphthan (rein):

- a) $6,30\mu$, E = 0,226, C = 201,6 mg/2 ml Lösung
 b) $11,90\mu$, E = 0,183 (L. M.: Cyclohexan)
 c) $12,77\mu$, E = 0,338

Formolysenprodukt:

Einwaage:	199 mg/2 ml Lösung	
gefunden :	a) 158 mg Tetrahydro-perinaphthan	E = 0,177
	b) 150 mg Tetrahydro-perinaphthan	E = 0,136
	c) 153 mg Tetrahydro-perinaphthan	E = 0,257
Durchschn.:	154 mg Tetrahydro-perinaphthan	77%

Ein Gemisch von 80% Tetrahydro-perinaphthan und 20% Benzo-cyclononadien zeigte im I. R. - Filmspektrum eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Spektrum des Formolysengemisches.

β) Formolyse von 1,2-Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat bei Gegenwart von Na-Formiat

Die Formolyse wurde bei Gegenwart von 1 und 5 Äquivalenten Na-Formiat durchgeführt (65° , 60 Std.). Eine Ausscheidung von Kohlenwasserstoff wurde nicht beobachtet.

Das Reaktionsprodukt, ein zähes farbloses Öl, hatte nach der Verseifung einen Sdp. von $135 - 145^{\circ}/0,03$ mm (Badtemp.); ein sehr geringer Vorlauf ging bei $115 - 120^{\circ}$ über. Ausb.: 90% d. Th.

Bei einem grösseren Ansatz, ausgehend von 50 g Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat (bei Ggw. von 3 Äquival. Na-Formiat) wurde das Reaktionsgemisch über eine Spirale fraktioniert.

V. L.:	$60 - 90^{\circ}/0,005$ mm	2,0 g (8% d. Th.)
H. F.:	$95 - 105^{\circ}/0,005$ mm	22,4 g (81% d. Th.)

Konstitutionsaufklärung der Formolysenprodukte

Die I. R. -Analyse der H. F. liess die Bildung eines Alkohols erkennen (kräftige Hydroxylbande bei 3μ), der nicht mit Benzo-cyclooctenyl-methanol identisch ist. (S.115).

Azoat: Gelbrotes Kristallpulver aus Benzin vom Schmp. 76, 5-77, 5°.

4,913 mg	(17357)	12,42 mg CO ₂	2,61 mg H ₂ O
C ₂₆ H ₂₆ O ₂ N ₂	(398,48)	Ber. 78,36 % C	6,58 % H
		Gef. 78,48 % C	6,76 % H

Tosylat: Farblose Nadeln vom Schmp. 64 - 65°, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin.

Durch Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge wurde der Alkohol aus dem reinen Azoat wieder in Freiheit gesetzt. Er ging bei 135 - 145°/0,01 mm (Badtemp.) farblos über. $n_D^{20} = 1,5620$.

3,840 mg	(23357)	11,48 mg CO ₂	3,18 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ O	(190,27)	Ber. 82,06 % C	9,53 % H
		Gef. 81,59 % C	9,27 % H

Dehydratisierung des Alkohols

Eine Probe des Alkohols wurde mit der gleichen Menge Borsäure vermischt und 2 Std. lang auf 180 - 210° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen, mit verd. Natronlauge gewaschen, getrocknet und nach Entfernung des L. M. i. V. destilliert. Sdp. 145 - 150°/10 mm (Badtemperatur). Geringer Kolbenrückstand. Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 80% d. Th. Die Substanz wurde mehrmals über Natrium destilliert. $n_D^{24} = 1,5550$. Sie addiert rasch Brom in Chloroform und erwies sich im I. R. -Spektrum als verschieden von Tetrahydro-perinaphthan, war jedoch mit dem als Nebenprodukt der Formolyse (V. L.) gefundenen Olefin identisch (S. 111). Die Bromtitration des Olefins ergab einen Wert von 98,8% d. Th., bezogen auf eine additionsfähige Doppelbindung (für C₁₃H₁₆).

Das Olefin wurde in Aceton gelöst und portionsweise mit KMnO₄ versetzt. Die Oxydation verlief bei Z. T. recht rasch. Die Lösung wurde mit überschüssigem Permanganat 30 Std. lang bei Z. T. stehen gelassen, dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert und der Braunstein durch Einleiten von SO₂ in Lösung gebracht. Die Aufarbeitung mit Äther und Sodalsg. ergab nach Ansäuern der wässrigen alkalischen Lösung ein braunes Öl, das nach Ausschütteln mit Äther und Verjagen des L. M. zunächst nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aus der neutralen Fraktion konnte eine geringe Menge des eingesetzten Olefins wieder zurückgewonnen werden. Ketonische Reaktionsprodukte wurden nicht gefunden.

Die amorphe Säure wurde in das S-Benzyl-thiuroniumsalz übergeführt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol zeigte das Salz einen Schmp. von 152 - 153° und ergab keine Depression mit dem S-Benzyl-thiuroniumsalz der o-Carboxy-capronsäure.

Oxydation des Alkohols zum Keton (analog V. PRELOG und W. KÜNG (72)).

10 g Alkohol in 60 ml Pyridin wurden mit einer Suspension von 10 g CrO_3 in 100 ml Pyridin langsam unter Schütteln versetzt und bei Z. T. 24 Std. lang stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Eingießen in Wasser und Ausschütteln des Reaktionsprodukts mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser, verd. HCl und Bicarbonatlsg. gewaschen, getrocknet und das rohe Keton zum Semicarbazon umgesetzt. Ausb. 9,4 g Semicarbazon (73% d. Th.) vom Schmp. 195,5 - 196,5°. Farblose Nadeln aus Alkohol.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Tiefgelbes Kristallpulver aus Alkohol vom Schmp. 188 - 190°.

Das Semicarbazon wurde durch Erhitzen mit wässriger Oxalsäurelsg. wieder zerlegt und das reine Keton i. H. V. destilliert. Sdp. 87-92°/0,001 mm. Ausbeute: 6,1 g (85% d. Th.). Die Substanz reagiert nicht mit ammoniakalischer Silbernitratlsg.

Die UV-Spektren des Ketons und seines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons sind auf S.41 bzw.49 abgebildet.

Oxydative Spaltung des Ketons (analog W.S. JOHNSON, B. BANNISTER und R. PAPPO (49)).

a) Kondensation des Ketons mit überschüssigem Furfurol

1 g Keton in 35 ml Alkohol wurde mit 3,5 g frisch dest. Furfurol und 13 ml 15%iger Natronlauge vermischt und 2 Std. lang bei Z. T. stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und das ausgeschiedene gelbe Öl mit Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Abdest. des L. M. blieb ein gelbes Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Oxydation

Das rohe Kondensationsprodukt wurde in Aceton gelöst und protionsweise mit fein pulverisiertem KMnO_4 bis zur bleibenden Violettfärbung versetzt. Nach Beendigung der Oxydation (2 Std.) wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und SO_2 bis zur Lösung des Braunsteins eingeleitet. Die sauren Oxydationsprodukte wurden aus der ätherischen Lösung mit Sodalsg. entfernt und die wässrige Phase mit HCl angesäuert. Die schnell kristallisierende Säure wurde abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 147 - 148°. Misch-Schmp. mit o-Carboxy-phenyl-valeriansre.: 148 - 149°. Ausbeute: 67% d. Th. (bezogen auf das Keton).

b) Kondensation des Ketons mit 1 Äquivalent Furfurol

1,48 g Keton wurden in der oben beschriebenen Weise mit 0,76 g Furfurol kondensiert. Das Rohprodukt wurde mit KMnO_4 in Aceton oxydiert. Das saure Reaktionsprodukt fiel nach dem Ansäuern der wässrigen alkalischen Lösung (nach Aufarbeitung mit $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Äther}$) als gelbes Öl aus und wurde über das S-Benzyl-thiuroniumsalz vom Schmp. $151 - 152^\circ$ (nach Umkrist. aus wässrigem Alkohol, farblose Nadeln) gereinigt. Die aus dem Salz durch Ansäuern in Freiheit gesetzte Säure kristallisierte nach einiger Zeit und wurde aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Schmp. $92 - 93^\circ$. Der Misch-Schmp. mit o-Carboxy-phenyl-capronsäure (rein, Schmp. $93,5 - 94^\circ$ (12)) ergab keine Depression. Das aus der authentischen Säure dargestellte S-Benzyl-thiuroniumsalz schmolz bei $152 - 153^\circ$. Keine Depression mit dem oben beschriebenen Salz.

Quantitative Analyse der Reaktionsprodukte

1) 1,2-Benzo-cyclononen-(1)-ol-(4) (rein)

10,25 μ , $E = 0,321$, $C = 198 \text{ mg}/2 \text{ ml Lsg. (Cyclohexan)}$.

2) Testgemisch:

Einwaage:	170 mg Benzo-cyclononenol-(4)	
	30 mg Benzo-cyclononadien	
gefunden:	171 mg Benzo-cyclononenol-(4)	$E = 0,277$

Das Benzo-cyclononadien konnte in dieser Konzentration noch nicht quantitativ bestimmt werden, war jedoch qualitativ zu erkennen.

3) Formolysengemische

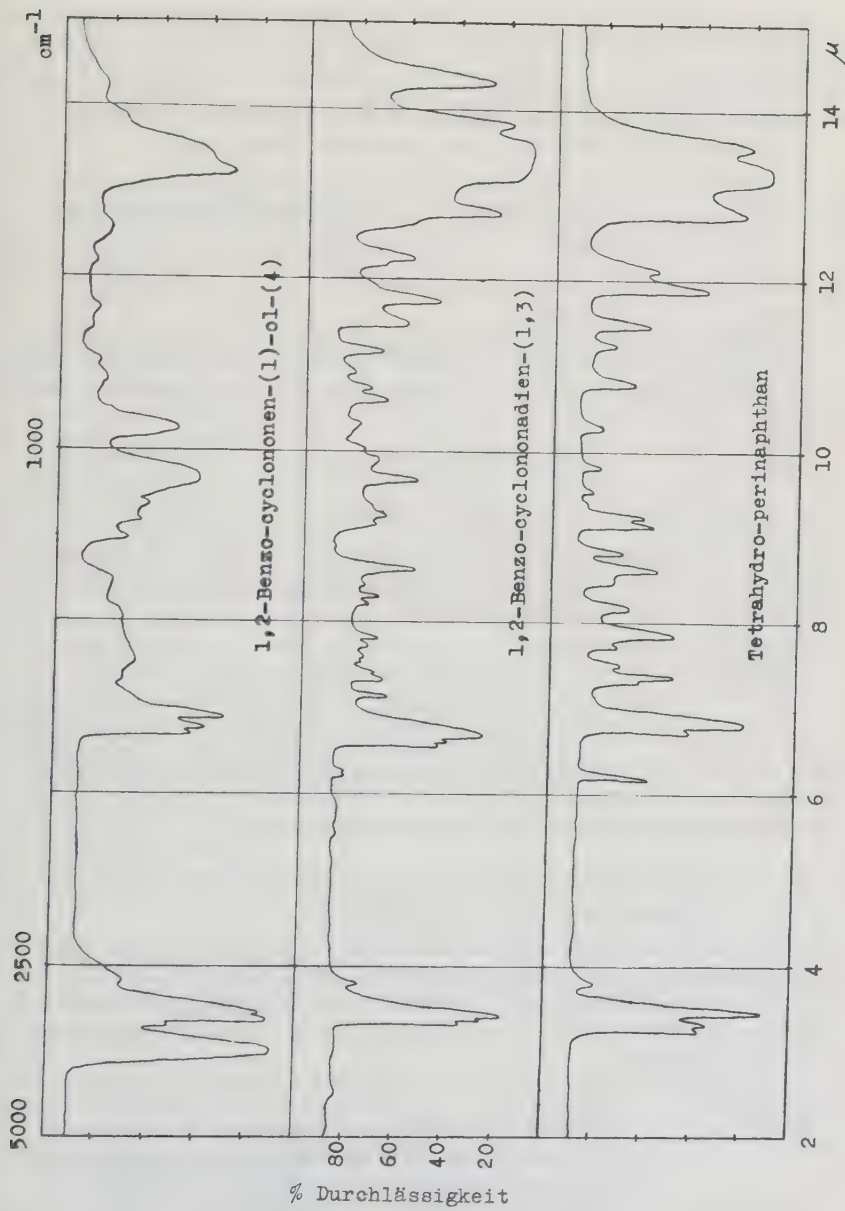
α) Formolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Formiat.

Einwaage:	205 mg	
gefunden:	177 mg Benzo-cyclononenol-(4)	$E = 0,287 \quad 86,5\%$

β) Formolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Formiat:

Einwaage:	201 mg	
gefunden:	183 mg Benzo-cyclononenol-(4)	$E = 0,296 \quad 92,5\%$

Filmspektren von Gemischen aus 85% Benzo-cyclononenol-(4) und 15% Benzo-cyclononadien bzw. 92% Benzo-cyclononenol-(4) und 8% Benzo-cyclononadien zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Filmspektren von α) bzw. β).



Die präparative Formolyse von 1, 2-Benzo-cyclononen-(1)-yl-(4)-tosylat (S. 112)

a) Formolyse bei Z. T., Reaktionsdauer: 24 Std.

Messbanden von Tetrahydro-perinaphthan siehe S. 111.

In den Spektren von α) und β) konnte qualitativ die Anwesenheit von Benzo-cyclononenol-(4) neben einer geringen Menge Benzo-cyclononadien erkannt werden.

α) Formolyse ohne Zusatz von Formiat

Einwaage:	204 mg	
gefunden :	167 mg Benzo-cyclononenol-(4)	E = 0,271 82%

β) Formolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Formiat.

Einwaage:	198 mg	
gefunden :	178 mg Benzo-cyclononenol-(4)	E = 0,289 90%

b) Formolyse bei 65°, 2 Std., ohne Zusatz von Na-Formiat.

Im Reaktionsgemisch wurde qualitativ die Anwesenheit von Benzo-cyclononenol-(4) und Tetrahydro-perinaphthan neben einer kleinen Menge Benzo-cyclononadien erkannt.

Einwaage:	206 mg	
gefunden :	a) 89 mg Tetrahydro-perinaphthan	E = 0,100
	b) 87 mg Tetrahydro-perinaphthan	E = 0,079 43%
	93 mg Benzo-cyclononenol-(4)	E = 0,151 45%

Ein Gemisch von 45% Benzo-cyclononenol-(4), 40% Tetrahydro-perinaphthan und 15% Benzo-cyclononadien zeigte im Filmspektrum eine gute Übereinstimmung mit dem Reaktionsgemisch.

c) Umsetzung von Benzo-cyclononenol-(4) mit 1 Äquival. p-Toluolsulfosäure in Ameisensäure (65°, 50 Std.).

Während der Reaktion konnte die zunehmende Ausscheidung einer in Ameisensäure wenig löslichen Flüssigkeit beobachtet werden. Im I. R. - Filmspektrum wurde qualitativ nur das Vorliegen von Tetrahydro-perinaphthan neben einer geringen Menge Benzo-cyclononadien festgestellt.

Einwaage:	201 mg	
gefunden :	a) 161 mg Tetrahydro-perinaphthan	E = 0,181
	b) 157 mg Tetrahydro-perinaphthan	E = 0,143
	c) 160 mg Tetrahydro-perinaphthan	E = 0,267
Durchschn.:	159 mg Tetrahydro-perinaphthan	79%

Die Analysenwerte und Ausbeuten sind in Tab. 5 (S.33) zusammengefasst.

Die I. R. -Spektren von Tetrahydro-perinaphthan, Benzo-cyclononenol-(4) und Benzo-cyclononadien sind in Abb.11 auf S.115 wiedergegeben.

4. Cycloalkyl-methyl-tosylate

a) Cyclohexyl-methyl-tosylat (S. 95)

Reaktionsdauer: 40 Std., 70°.

Nach der Verseifung des Reaktionsgemisches wurden die alkoholischen Komponenten durch fraktionierte Destillation von dem Olefin-Anteil getrennt. Zur Analyse gelangte nur das alkoholische Reaktionsprodukt. Nach der Destillation wurde stets ein erheblicher Kolbenrückstand festgestellt.

Die I. R. -Analyse erfolgte in der bei β -Tetralyl-tosylat (S.100) beschriebenen Weise (Vergleich des Reaktionsgemisches mit einem künstlichen Gemisch der aus der Lösungsanalyse ermittelten Zusammensetzung im Film bei konstanter Schichtdicke). Die Fehlergrenze der Bestimmung muss wegen der ungünstigen Lage der Banden von Cyclohexyl-methanol und 1-Methyl-cyclohexanol-(1) mit $\pm 6\%$ angenommen werden. Da das Cycloheptanol keine spezifischen Banden von geeigneter Lage und Intensität besitzt, kann seine Anwesenheit nur qualitativ aus dem Kurvenverlauf und aus der Differenz festgestellt werden. Es konnte in keinem der untersuchten Gemische eindeutig nachgewiesen werden. Eine Menge von mehr als 8% hätte jedoch einwandfrei festgestellt werden können.

1) Reinsubstanzen:

α) Cyclohexyl-methanol:

11,95 μ , E = 0,190, C = 202 mg/2 ml Lsg. (Cyclohexan).

β) 1-Methyl-cyclohexanol-(1):

7,30 μ , E = 0,198, C = 53 mg/2 ml Lsg. (Cyclohexan).

γ) Cycloheptanol:

Der qualitative Nachweis war möglich durch den Kurvenverlauf bei 7,75 μ und durch zwei Banden bei 12,60 und 13,18 μ .

2) Formolysengemische:

α) Formolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Formiat.
V.L. bis 50°/12 mm 15% (Olefin)

H. F.	53-78°/12 mm	44%	(Alkohol)
Rückstand		41%	

I. R. -Analyse der H. F.:

Einwaage:	193 mg		
gefunden :	79 mg Cyclohexyl-methanol	E = 0,074	41%
	112 mg Methyl-cyclohexanol	E = 0,450	58%

β) Formolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Formiat.

V. L.	bis 50°/12 mm	20%	(Olefin)
H. F.	54-78°/12 mm	44%	(Alkohol)
Rückstand		36%	

I. R. -Analyse der H. F.:

Einwaage:	195 mg		
gefunden :	114 mg Cyclohexyl-methanol	E = 0,107	57%
	81 mg Methyl-cyclohexanol	E = 0,301	42%

b) Cyclooctyl-methyl-tosylat (S.96)

Reaktionsdauer: 30 Std. Aufarbeitung vgl. Cyclohexyl-methyl-tosylat.

Die I. R. -Analyse der alkoholischen Gemische wurde ausschliesslich im Filmspektrum bei konstanter Schichtdicke durchgeführt durch Vergleich mit systematisch veränderten künstlichen Mischungen. Cyclooctyl-methanol besitzt im Bereich von 2 - 15 μ keine spezifische Bande; dagegen konnte die Anwesenheit von Cyclononanol an Banden bei 10,50 μ und 10,60 μ , sowie an schwachen Banden bei 12,75 μ , 13,25 μ und 14,35 μ nachgewiesen werden. Mit dem Auftreten des tert. Carbinols musste wegen seiner leichten Dehydratisierbarkeit nicht gerechnet werden.

Im Olefinanteil wurde I. R. -spektroskopisch die Anwesenheit einer geringen Menge cis-Cyclononen neben 1-Methyl-cycloocten-(1) durch eine Bande bei 13,75 μ (38) erkannt. Bei der I. R. -Analyse konnte jedoch nur Methyl-cycloocten quantitativ bestimmt werden.

1-Methyl-cycloocten-(1):

- a) 12,00 μ , E = 0,370, C = 201 mg/2 ml Lösung
 b) 12,20 μ , E = 0,423, (L. M.: Cyclohexan).

Formolysengemische:

α) Formolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Formiat.

V. L.	46- 57°/15 mm	42%	(Olefin)
H. F.	105-118°/15 mm	40%	(Alkohol)
Rückstand		18%	

I. R. -Analyse der H. F. :

Ein künstliches Gemisch aus 85% Cyclooctyl-methanol und 15% Cyc-nonanol zeigte eine befriedigende spektrale Übereinstimmung mit dem Reaktionsgemisch.

I. R. -Analyse der Olefinfraktion:

Einwaage:	197 mg		
gefunden :	a) 173 mg Methyl-cycloocten	E = 0,319	88%
	b) 174 mg Methyl-cycloocten	E = 0,366	

β) Formolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Formiat.

V. L.	47- 60°/15 mm	46%	(Olefin)
H. F.	105-118°/15 mm	44%	(Alkohol)
Rückstand		10%	

I. R. -Analyse der H. F. :

Ein künstliches Gemisch von 90% Cyclooctyl-methanol und 10% Cyc-nonanol war im Filmspektrum mit dem Reaktionsgemisch annähernd identisch.

I. R. -Analyse der Olefinfraktion:

Einwaage:	201 mg		
gefunden :	a) 166 mg Methyl-cycloocten	E = 0,306	84%
	b) 170 mg Methyl-cycloocten	E = 0,358	

II. Die Messung der Formolysen-Geschwindigkeit

1. Apparatur

Der zeitliche Ablauf der Formolyse wurde im geschlossenen Gefäß mit Hilfe der Philips-Tauchelektroden GM 4221 mit den Zellkonstanten $c = 1,54$ (cm) bzw. $1,56$ (cm) verfolgt. Den Messtrom von 1000 Hz lieferte eine Philips-Leitfähigkeitsmessbrücke GM 4249. Während der Messung befanden sich die Reaktionsgefäße in einem Höppler-Thermostaten, der eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,05^\circ$ gewährleistete.

2. Die Messung

Die Formolyse wurde in reiner Ameisensäure mit der pyknometrisch ermittelten Dicht $d_{\text{unkorr.}} = 1,2166$ bzw. $d_{\text{korrr.}} = 1,2176$ (bei 20°C) vorgenommen, was einem Gehalt von 97,5% entspricht (41).

Vor der Messreihe waren Eichkurven⁺ aufgenommen worden, bei denen der Widerstand von in ihrem Gehalt genau bekannten Lösungen von p-Toluol-sulfonsäure in Ameisensäure bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde (6°, 15°, 25°, 35°, 45° und 55°). Als Stammlösung für die Verdünnungsreihe wurde eine 0,020 molare Lösung von mehrfach i. H. V. destillierter p-Toluol-sulfonsäure in Ameisensäure verwendet. Die Eichkurven für 60° und 65° wurden aus den empirischen Kurven extrapoliert. Aus den Eichkurven war ersichtlich, dass der spezifische Widerstand bei einer Konzentration von 2 bis 15 mM/l den stärksten Abfall zeigt (von ungefähr 5000 bis 1000 Ohm.cm); dieses Gebiet war daher der zur Messung geeignetste Konzentrationsbereich.

Die Messung erfolgte in der von E. RAUENBUSCH (12) beschriebenen Weise:

20-25 ml Ameisensäure wurden zusammen mit der frisch mit dest. Methanol ausgespülten und im Luftstrom getrockneten Messzelle etwa 15 min vorthermostatisiert. Hierauf wurden etwa 100 - 120 mg der Substanz in der temperierten Ameisensäure unter kräftigem Schütteln möglichst schnell gelöst (da in allen Fällen der Endwert abgewartet wurde, war eine genaue Einwaage unnötig). In fast allen Fällen waren die Tosylate in Ameisensäure gut löslich, so dass das Filtrieren der Lösung durch einen Glaswollebausch im allgemeinen unterbleiben konnte. Der erste Messpunkt wurde etwa 5 min nach der ersten Berührung mit der Ameisensäure bestimmt; bei raschen Formolysen bereits nach 1 - 2 min. Es wurden ungefähr 20 - 30 Messpunkte notiert; der Endwert wurde nach ungefähr 10 Halbwertszeiten abgelesen.

3. Die Auswertung der Messergebnisse

Die Geschwindigkeitskonstante k wurde aus dem Gesetz für Reaktionen erster Ordnung ermittelt:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_\infty - c_0}{c_\infty - c_t}$$

c_∞ = Konzentration zur Zeit $t = \infty$; c_0 = Konz. zur Zeit $t = 0$;
 c_t = Konz. zur Zeit t .

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach der graphischen Methode. Der Nullpunkt wurde nach vollständiger Thermostatisierung willkürlich festgelegt.

+) Bei der Ausführung der kinetischen Messungen konnte ich auf die von V. TRESCHER geleisteten Vorarbeiten zurückgreifen.

Aus den Werten der RG-Konstanten bei verschiedenen Temperaturen konnte mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie E_A , die Aktionskonstante A (PZ-Faktor) sowie die Aktivierungsentropie berechnet werden.

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad T_2 > T_1$$

$$\ln A = \ln k_1 + \frac{E_A}{R \cdot T}$$

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln A - R \cdot \ln \frac{k \cdot T}{h}$$

(k = Boltzmann-Konstante; h = Planck'sches Wirkungsquantum).

Die Messungen sind mit einem Fehler von $\pm 2\%$ behaftet. Da in die Berechnung der Aktivierungsenergie das Verhältnis der RG-Konstanten eingeht, muss hier ein Fehler von $\pm 0,3$ kcal. zugestanden werden. Bei der Berechnung von $\log A$ tritt eine Differenz von $\log k$ und E_A auf; der Fehler beträgt daher $\pm 5\%$ für die Aktionskonstante und $\pm 10\%$ für die Aktivierungsentropie.

Für die langsamen Formolysen ($k_{350} < 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$), die sich über mehrere Tage erstreckten, ergab sich eine etwas grössere Schwankung, so dass mit einem Fehler von $\pm 3\%$ in der Geschwindigkeitskonstante gerechnet werden muss. Auch bei der Formolyse von Benzo-cyclooctenyl-(3)-tosylat muss ein Fehler von $\pm 0,4$ kcal in der Aktivierungsenergie angenommen werden, da sich während der Formolyse Benzo-cyclooctadien ausscheidet, welches die Elektroden verunreinigt und Sprünge während der Ablesung verursacht. Da das Tosylat nie ganz rein dargestellt werden konnte, sondern stets beträchtliche Mengen Benzo-cyclooctenol-(3) enthielt, das bereits während der Aufarbeitung des Tosylats gebildet worden war, entstand ausserdem im Laufe der Reaktion durch Dehydratisierung aus dem Alkohol Wasser. Dieses erhöht die Leitfähigkeit von Ameisensäure. Daher konnte der Endwert bei dieser Reaktion nicht ganz zuverlässig abgelesen werden, sondern musste nach dem von E. A. GUGGENHEIM (73) angegebenen Näherungsverfahren extrapoliert werden.

Die Messwerte sind in Tab. 9 - 11 zusammengefasst.

D. DIE PRÄPARATIVE HYDROLYSE DER TOSYLATE

Als Lösungsmittel wurde 70%iges Dioxan verwendet. Das Dioxan war durch 100-stündiges Rückflussskochen mit Natrium und anschließender Destillation gereinigt worden.

Zur Kontrolle des Reaktionsablaufes wurden die nicht gepufferten Hydrolysegemische mehrmals titriert. Als Indikator bewährte sich Methylrot/Methylenblau ($p_H = 5,4$).

Standardmethode der präparativen Hydrolyse

5 g Tosylat wurden (gegebenenfalls unter Zusatz von 1 bzw. 5 Äquivalenten wasserfreiem $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 50$ bzw. 250 Mol-%) in 100 ml 70%igem Dioxan gelöst und unter Rückfluss gekocht. Das Fortschreiten der Verseifung konnte im Falle der nicht gepufferten Hydrolysen durch Titration mit 0,2 n NaOH in 60%igem Dioxan verfolgt werden. Es wurde die gesamte Reaktionslösung titriert; um eine wesentliche Störung des Reaktionsablaufes durch Veränderung des Wassergehalts zu vermeiden, wurde die erste Titration meist erst nach Ablauf von ca. einer HWZ vorgenommen. Eine Übertitration wurde sorgfältig vermieden.

Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Hauptmenge des L. M. unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser und Bicarbonatlsg. gewaschen, getrocknet und nach Entfernung des Äther destilliert.

1. β -Tetralyl-tosylat (S. 76)

Reinsubstanzen und Analysenmethode S.100. HWZ. in siedendem 70%igem Dioxan; ca. 0,35 Std. Die Reaktionsprodukte gingen bei 90 - 140°/11 mm farblos über.

α) Hydrolyse ohne Zusatz von Carbonat.

Einwaage:	198 mg			
gefunden :	72 mg β -Tetralol	E	= 0,122	36%
	68 mg 1,2-Dialin	E	= 0,177	34%
	42 mg 1,4-Dialin	E	= 0,121	21%
	20 mg α -Tetralol	E	= 0,0558	10%
		diff.		

β) Hydrolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Carbonat.

Einwaage:	199 mg		
gefunden :	48 mg β-Tetralol	E = 0,081	24%
	87 mg 1,2-Dialin	E = 0,227	44%
	60 mg 1,4-Dialin	E = 0,173	30%

α-Tetralol konnte nicht sicher nachgewiesen werden; die allenfalls vorhandene Menge kann 5% nicht übersteigen.

γ) Hydrolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Carbonat.

Einwaage:	200 mg		
gefunden :	55 mg β-Tetralol	E = 0,093	28%
	84 mg 1,2-Dialin	E = 0,219	42%
	50 mg 1,4-Dialin	E = 0,144	25%

Die Anwesenheit von α-Tetralol konnte nicht eindeutig bewiesen werden (weniger als 5%).

Zusammenfassung der Analysenwerte und Ausbeuten siehe Tab. 15, S. 66 .

2. α-Indanyl-methyl-tosylat (S. 81)

Reinsubstanzen und Analysenmethode S. 103.

HWZ.: ca. 6,5 Std. Sdp.: 90 - 140°/11 mm (Badtemp.)

α) Hydrolyse ohne Zusatz von Carbonat.

Einwaage:	199 mg		
gefunden :	99 mg β-Tetralol	E = 0,168	49%
	48 mg 1,2-Dialin	E = 0,125	24%
	30 mg 1,4-Dialin	E = 0,086	15%
	25 mg α-Indanyl-methanol	E = 0,090	12%
		diff.	

β) Hydrolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Carbonat.

Einwaage:	201 mg		
gefunden :	115 mg -Tetralol	E = 0,195	57%
	35 mg 1,2-Dialin	E = 0,091	18%
	21 mg 1,4-Dialin	E = 0,0605	11%
	35 mg -Indanyl-methanol	E = 0,129	15%
		diff.	

γ) Hydrolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Carbonat.

Einwaage:	206 mg		
gefunden :	114 mg β-Tetralol	E = 0,193	55%
	31 mg 1,2-Dialin	E = 0,081	15%
	25 mg 1,4-Dialin	E = 0,072	12%
	37 mg α-Indanyl-methanol	E = 0,136	18%
		diff.	

3. α -Tetralyl-methyl-tosylat (S.84)

Reinsubstanzen und Testgemische siehe S.104

HWZ.: ca. 2,9 Std.

α) Hydrolyse ohne Zusatz von Carbonat.

Im Spektrum der unterkühlten Schmelze konnten nur die Banden von Benzo-cycloheptenol-(4) erkannt werden. Nach einigem Stehen kristallisierte die Substanz vollständig. Roh-Schmp. 65 - 67°.

Einwaage:	201 mg	
gefunden :	179 mg Benzo-cycloheptenol-(4)	E = 0,206 89%

β) Hydrolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Carbonat. Roh-Schmp. 62 - 65°.

Einwaage:	202 mg	
gefunden :	169 mg Benzo-cycloheptenol-(4)	E = 0,195 84%

γ) Hydrolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Carbonat. Roh-Schmp. 57 - 62°.

Einwaage:	199 mg	
gefunden :	162 mg Benzo-cycloheptenol-(4)	E = 0,186 81%

δ) Hydrolyse unter Zusatz von überschüssigem NaOH Roh-Schmp. 57 - 62°.

Einwaage:	201 mg	
gefunden :	149 mg Benzo-cycloheptenol-(4)	E = 0,172 74%

Die Anwesenheit des primären Alkohols machte sich im Filmspektrum in keinem Falle bemerkbar. Zum Nachweis der Bildung von α -Tetralyl-methanol wurde das Hydrolysenprodukt in Petroläther aufgeschlämmt und scharf abgesaugt; Das L.M. wurde abgedampft und der Rückstand i. V. destilliert. Die Substanz blieb nun auch nach längerem Stehen flüssig; im I. R.-Spektrum konnte nun der verzweigte primäre Alkohol neben Benzo-cycloheptenol-(4) deutlich erkannt werden.

4. Benzo-cycloheptenyl-methyl-tosylat (S. 87)

Reinsubstanzen und Testgemische S.106 .

HWZ.: ca. 7,6 Std.

In allen untersuchten Fällen konnte im I. R.-Filmspektrum nur die Anwesenheit von Benzo-cyclooctenol-(4) erkannt werden. Fremde Banden waren nicht sichtbar.

α) Hydrolyse ohne Zusatz von Carbonat.

Einwaage:	200 mg	
gefunden :	a) 193 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0,137 97%
	b) 193 mg Benzo-cyclooctenol-(4)	E = 0,050

β) Hydrolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Carbonat.

Einwaage: 200 mg

gefunden : a) 168 mg Benzo-cyclooctenol-(4) E = 0,120 85%
 b) 169 mg Benzo-cyclooctenol-(4) E = 0,044

γ) Hydrolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Carbonat.

Einwaage: 199 mg

gefunden : a) 152 mg Benzo-cyclooctenol-(4) E = 0,108 76%

Der Sdp. der drei Produkte betrug 125 - 135°/0,03 mm (Badtemperatur).

5. Benzo-cyclooctenyl-methyl-tosylat (S.91).

Reinsubstanzen und Testgemische S.114 .

HWZ.: ca. 50 Std., Sdp. 120 - 135°/0,01 mm (Badtemp.).

α) Hydrolyse ohne Zusatz von Carbonat.

Ausb.: 92% d. Th.. Der geringe Kolbenrückstand erstarrte kristallin. Durch Umlösen konnten 150 mg des eingesetzten Tosylats vom Schmp. 115 - 116° zurückgewonnen werden. Im I.R.-Spektrum konnte qualitativ die Anwesenheit von Benzo-cyclononenol-(4) neben wenig Benzo-cyclononadien nachgewiesen werden.

Einwaage: 204 mg

gefunden : 168 mg Benzo-cyclononenol-(4) E = 0,272 83%

Die Menge des anwesenden Benzo-cyclononadiens konnte aufgrund der Testgemische (S.114) auf 17% geschätzt werden.

β) Hydrolyse unter Zusatz von 1 Äquivalent Na-Carbonat.

Ausbeute: 81% d. Th.. Nach Aufarbeitung der unter den gleichen Bedingungen (Temp. und Dauer) durchgeführten Hydrolyse blieb bei der Destillation ein etwas grösserer Rückstand im Kolben, aus dem durch Umkristallisieren 250 mg des eingesetzten Tosylats zurückgewonnen werden konnten.

Einwaage: 198 mg

gefunden : 179 mg Benzo-cyclononenol-(4) E = 0,290 91%

γ) Hydrolyse unter Zusatz von 5 Äquivalenten Na-Carbonat.

Ausbeute: 60% d. Th.. 1,85 g Tosylat (37%) wurden wieder zurückgewonnen.

Einwaage: 206 mg

gefunden : 195 mg Benzo-cyclononenol-(4) E = 0,316 95%

Ein Hinweis auf die Bildung von Tetrahydro-perinaphthan oder Benzo-cyclooctenyl-methanol konnte in keinem der untersuchten Fälle gefunden werden.

6. Cyclohexyl-methyl-tosylat (S.95)

Reinsubstanzen und Analysenmethode S.117 .

Hydrolyse ohne Zusatz von Na-Carbonat.

HWZ. : ca. 50, 3 Std.

V. L.	bis	50°/15 mm	32%	(Olefin)
H. F.		79-84°/15 mm	63%	(Alkohol)
Rückstand			5%	

Im Filmspektrum des Hydrolysengemisches konnte qualitativ nur Cyclohexyl-methanol nachgewiesen werden.

Einwaage:	213 mg		
gefunden :	212 mg Cyclohexyl-methanol	E = 0,200	100%

Wie das Spektrum eines künstlichen Gemisches zeigte, hätte noch eine Menge von 1% des tert. Carbinols im Gemisch einwandfrei erkannt werden können.

E. DER KONSTITUTIONSBEWEIS FÜR 1, 2-BENZO-

CYCLOOCTEN-(1)-ON-(4) DURCH OXYDATION

ZUR o-CARBOXY-PHENYL-VALERIANSRE.

Um einen unnötigen Substanzverlust zu vermeiden wurde zunächst β -Tetralon als Modellsubstanz herangezogen.

I. Oxydation von β -Tetralon mit Chromsäure

Zu einer siedenden Lösung von 15 g CrO_3 und 12,5 ml konz. Schwefelsäure in 150 ml Wasser wurde 1 g β -Tetralon langsam zugegeben. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde noch 2 min lang weiter zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisierten feine weisse Nadeln aus, die abgesaugt und umgefällt wurden. Die Substanz wurde aus Benzol unter Zusatz von wenig Alkohol umkristallisiert. Schmp. 165,5 - 166° (Lit. (74) 166°). Ausb. : 820 mg o-Carboxy-phenyl-propionsäure (62% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit einem

aus 1, 2-Dialin durch Oxydation mit KMnO_4 in Aceton bei Z. T. dargestellten Präparat ergab keine Depression.

II. Oxydation von Benzo-cyclooctenon mit Chromsäure

Die Oxydation von 330 mg Keton mit 2 g CrO_3 in 10 ml Wasser und 1 ml konz. Schwefelsäure wurde wie oben beschrieben durchgeführt; die Reaktion verlief nicht so heftig. Daher wurde die Lösung 6 min lang zum Sieden erhitzt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde umgefällt und aus Benzol/Alkohol umkristallisiert. Das farblose Kristallpulver hatte einen Schmp. von $148,5 - 149,5^\circ$. Ausbeute: 53 mg (9,5% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit einem aus Benzo-cyclooctadien durch Oxydation mit KMnO_4 in Aceton (12) dargestellten Präparat ergab keine Depression.

3,8807 mg (17256b)		9,087 mg CO_2	2,185 mg H_2O
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222, 23)	Ber.	64,85 % C	6,35 % H
	Gef.	65,13 % C	6,42 % H

III. Oxydation von Benzo-cyclooctenol-(4)

Bei kürzerer Reaktionsdauer (1,5 min) und schnellem Abkühlen der Reaktionsmischung war es möglich, mit dem gleichen Oxydationsmittel 180 mg Benzo-cyclooctenol-(4) zu 152 mg roher o-Carboxyphenyl-valeriansäure zu oxydieren (65% d. Th.). Schmp. nach Umfällen und zweimaligem Umkristallisieren: $148 - 149^\circ$.

β -Tetralol lieferte bei Anwendung dieser Methode die o-Carboxyphenyl-propionsäure in einer Ausbeute von 75% d. Th.

LITERATURVERZEICHNIS

1. S. Winstein, E. Grunwald und H. W. Jones Am. Soc. 73, 2700 (1951)
2. S. Winstein, K. B. Morse, E. Grunwald, K. C. Schreiber und J. Corse Am. Soc. 74, 1113 (1952)
3. S. Winstein und H. Marshall Am. Soc. 74, 1120 (1952)
4. S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber und A. H. Schlesinger Am. Soc. 74, 1140 (1952)
5. S. Winstein, C. R. Lindgren, H. Marshall und L. L. Ingraham Am. Soc. 75, 147 (1953)
6. D. J. Cram Am. Soc. 71, 3863 (1949)
7. D. J. Cram Am. Soc. 71, 3883 (1949)
8. R. Huisgen und W. Rapp Ber. 85, 828 (1952)
9. R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz und E. Mergenthaler A. 586, 1 (1954)
10. R. Huisgen, I. Ugi, H. Brade und E. Rauenbusch A. 586, 30 (1954)
11. R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz und I. Glogger A. 586, 52 (1954)
12. E. Rauenbusch Dissertation München 1955
13. R. Heck und V. Prelog Helv. 38, 1541 (1955)
14. H. C. Brown und G. Han Am. Soc. 78, 2735 (1956)
15. E. J. Umberger und J. M. Curtis J. biol. Chem. 178, 265 (1949)
16. K. Ladenburg, E. Fernholz und E. S. Wallis J. org. Chem. 3, 294 (1938)
17. W. S. Reich C, r. 208, 589 (1939)
18. P. A. S. Smith O. R. III, 361 (1949)
19. L. C. Raiford und H. B. Freyermuth J. org. Chem. 8, 230 (1943)
20. W. Truce und C. Olson Am. Soc. 74, 4721 (1952)

21. R. Huisgen, I. Ugi, E. Rauenbusch,
V. Vossius und H. Oertel Ber. 90, 1946 (1957)
22. E. Bamberger und W. Lodter Ber. 23, 204 (1890)
23. R. Huisgen, E. Rauenbusch und
G. Seidl Ber. 90, 1958 (1957)
24. M. S. Newman und B. J. Magerlein O. R. V, 413
25. R. B. Woodward et al. Am. Soc. 78, 3105 (1956)
26. Ch. Courtot Ann. Chim. Phys. 1915, (4), 68
27. Ch. Courtot Ann. Chim. Phys. (9), 5, 58
28. O. S. II, 336
29. M. Tiffeneau und A. Orekhoff C. r. 170, 465
30. W. S. Johnson Am. Soc. 75, 4995 (1953)
31. K. v. Auwers Ber. 58, 151 (1925)
G. Schroeter Ber. 58, 713 (1925)
32. J. v. Braun, H. Gruber und
G. Kirschbaum Ber. 55, 3664 (1922)
33. J. v. Braun und J. Reutter Ber. 59, 1922 (1926)
34. R. C. Gilmore und W. J. Horton Am. Soc. 73, 1411 (1951)
35. O. S. I, 188
36. L. Ruzicka, Pl. A. Plattner
und H. Wild Helv. 28, 395 (1945)
37. K. v. Auwers, R. Hinterseber
und W. Treppmann A. 410, 257 (1915)
38. A. T. Blomquist, L. H. Liu
und J. C. Bohrer Am. Soc. 74, 3643 (1952)
39. H. C. Brown und
M. Borkowsky Am. Soc. 74, 1894 (1952)
40. D. J. Cram Am. Soc. 74, 2137 (1952)
41. V. Trescher Dissertation München 1956
42. J. W. Cook und C. L. Hewett Soc. 1936, 62
43. D. H. Whiffen und H. W. Thompson Soc. 1946, 1005
44. V. Boekelheide Am. Soc. 72, 1249 (1950)
45. H. Dannenberg, U. Schiedt
und W. Steidle Z. Natf. 8b, 269 (1953)

46. C.W. Young, R.B. Du Vall und N. Wright *Anal.Chem.* 23, 709 (1951)
47. H.H. Zeiss und M. Tsutsui *Am.Soc.* 75, 897 (1953)
48. L.A. Jones, J.C. Holmes und R.B. Seligman *Anal.Chem.* 28, 191 (1956)
49. W.S. Johnson, B. Bannister und R. Pappo *Am.Soc.* 78, 6331 (1956)
50. V. Prelog *Soc.* 1950, 420
51. R. Huisgen *Angew.Ch.* 69, 341 (1957)
52. S. Winstein, R. Heck, S. Lapporte und R. Baird *Exp. XII*, 138 (1957)
53. S. Winstein und R. Baird *Am.Soc.* 79, 756 (1957)
54. A. Streitwieser *Chem. Rev.* 56, 707 (1957)
55. M. Tiffeneau und B. Tchoubar *C. r.* 207, 918 (1938)
56. J. Pirsch *M.* 85, 154 (1954)
57. D. Swern, G.N. Billen und H. B. Knight *Am.Soc.* 71, 1152 (1949)
58. C. K. Ingold *Soc.* 1923, 1497
59. F. Strauss und A. Rohrbacher *Ber.* 54, 25 (1921)
60. J. v. Braun und G. Kirschbaum *Ber.* 54, 597 (1921)
61. E. Bamberger und W. Lodter *A.* 288, 74 (1895)
62. J. Sand und O. Genssler *Ber.* 36, 3705 (1903)
63. J. Kenyon und R. H. Pickard *Soc.* 105, 2684 (1914)
64. E. O. Woolfolk und S. P. McPherson *J. org. Chem.* 20, 391 (1955)
65. T. Kariyone und Y. Hashimoto *Chem. Abstr.* 45, 6608 (1951)
J. Pharm. Soc. Japan 70, 724 (1950)
66. *O. S. III*, 711
67. R. Stoermer und E. Laage *Ber.* 50, 988 (1917)
68. M. S. Newman *Am.Soc.* 68, 258 (1946)
69. W. S. Horton und F. E. Walker *Am.Soc.* 74, 758 (1952)
70. W. Reppe et al. *A.* 560, 1 (1948)

71. K. v. Auwers und W. Treppmann Ber. 48, 1207 (1915)
72. V. Prelog und W. Küng Helv. 39, 1394 (1956)
73. E. A. Guggenheim Phil. Mag(7) 2, 538 (1926)
74. A. D. Mitchell und J. F. Thorpe Soc. 97, 2276 (1910)

Lebenslauf

Ich wurde am 12. 3. 1931 als Sohn des Chemikers Dr. Karl Seidl und seiner Ehefrau Anna-Maria, geb. Ruhland in Burghausen/Obb. geboren. Von 1938 bis 1943 besuchte ich die Wichern-Schule in Hamburg und ab 1943 die Oberschule in Burghausen. 1945 trat ich in das dortige hum. Gymnasium über, das ich 1949 absolvierte. Im Winter-Semester 1949/1950 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München, wo ich im Juni 1953 die Diplom-Vorprüfung und im Juli 1955 das Diplomchemiker-Hauptexamen ablegte. Im Anschluss daran begann ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen die vorliegende Arbeit. Sie wurde im Herbst 1957 abgeschlossen.

